

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/55231 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 10/00, 210/16, 4/60, 8/00, 297/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00522

(22) 国際出願日: 2001 年 1 月 26 日 (26.01.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

✓ 特願 2000-21813 2000 年 1 月 26 日 (26.01.2000) JP

✓ 特願 2000-305915 2000 年 10 月 5 日 (05.10.2000) JP

✓ 特願 2000-376032 2000 年 12 月 11 日 (11.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒

100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

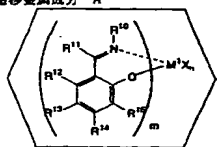
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]. 吉田育紀 (YOSHIDA, Yasunori) [JP/JP]. 毛利淳一 (MOHRI, Junichi) [JP/JP]. 津留和孝 (TSURU, Kazutaka) [JP/JP]. 石井聖一 (ISHII, Seiichi) [JP/JP]. 古城真一 (KOJOH, Shinichi) [JP/JP]. 松本智昭 (MATSUGI, Tomoaki) [JP/JP]. 斎藤純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]. 松川直人 (MATSUKAWA, Naoto) [JP/JP]. 松居成和 (MATSUI, Shigekazu) [JP/JP]. 中野隆志 (NAKANO, Takashi) [JP/JP]. 田中英次 (TANAKA, Hidetsugu) [JP/JP]. 柏 典夫 (KASHIWA, Norio) [JP/JP]. 藤田照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: OLEFIN POLYMERS AND PRODUCTION PROCESSES THEREOF

(54) 発明の名称: オレフィン重合体およびその製造方法

遷移金属成分 A

B M<sup>1</sup>: 周期表第 4、5 族の遷移金属原子  
m: 1 または 2  
R<sup>10</sup>: 水素原子を 1 個以上有する炭化水素基  
R<sup>11</sup>~R<sup>14</sup>: 水素原子、炭化水素基等  
R<sup>15</sup>: 炭化水素基、炭化水素置換基等  
n: M の価数を満たす数  
X: ハロゲン原子、炭化水素基等

A...TRANSITION METAL COMPONENT

B...M<sup>1</sup>: GROUP 4 OR 5 TRANSITION METAL ATOM OF THE PERIODIC TABLE

m: 1 OR 2

R<sup>10</sup>: HYDROCARBYL HAVING ONE OR MORE HETEROATOMSR<sup>11</sup>~R<sup>14</sup>: HYDROGEN, HYDROCARBYL, OR THE LIKER<sup>15</sup>: HYDROCARBYL OR HYDROCARBYL-SUBSTITUTED Silyln: A NUMBER SATISFYING THE VALENCY OF M<sup>1</sup>

X: HALOGENO, A HYDROCARBON GROUP, OR THE LIKE

有機金属成分 C

D (有機金属化合物)

E (有機アルミニウムオキシ化合物)

F (イオン化イオン性化合物)

第三成分

H (担体)

I (有機化合物成分)

J

オレフィン系  
リビングポリマー

C...ORGANOMETALLIC COMPONENT

D...ORGANOMETALLIC COMPOUND

E...ORGANOALUMINUM OXY COMPOUND

F...IONIZING IONIC COMPOUND

G...THIRD COMPONENT

H...CARRIER

I...ORGANIC COMPOUND COMPONENT

J...OLEFINIC LIVING POLYMER

(57) Abstract: The invention provides an olefin polymer having a narrow molecular weight distribution and a molecular weight falling in a specified range; an olefin polymer having functional groups at the ends; a tapered polymer whose polymer chain contains a segment wherein the monomer composition varies continuously; an olefin polymer comprising different segments in a combined state; and processes for the production of these polymers. Specifically, a polymer of a C<sub>2-20</sub> olefin having a number-average molecular weight of 500 or above and an Mw/Mn ratio of 1.5 or below; and a process for the production of olefin polymers by polymerizing a C<sub>2-20</sub> olefin in the presence of a polymerization catalyst for olefins containing a transition metal compound represented by general formula (I): L<sub>m</sub>MX<sub>n</sub>

[続葉有]

WO 01/55231 A1



(74) 代理人: 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

wherein M is any of Group 3 to 11 transition metal elements of the periodic table; m is 1 to 5; n is a number satisfying the valency of M; L is a ligand coordinated to the central metal M, which has a heteroatom not bonded directly to the central metal; and X is halogeno, a hydrocarbon group, or the like.

(57) 要約:

本発明は分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にあるオレフィン重合体、末端に官能基が導入されたオレフィン重合体、ポリマー連鎖中でモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマー、異なるセグメントが結合したオレフィン重合体およびその製造方法を提供しようとするものであって、本発明に係るオレフィン重合体は、炭素原子数2～20のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500以上であり、 $M_w/M_n$ が1.5以下である。オレフィン重合体の製造方法は、例えば下記一般式(I)で表される遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合して製造する。



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子、mは1～5、nはMの価数を満たす数、Lは中心金属Mに配位する配位子であって、中心金属と直接結合を持たないヘテロ原子を有する配位子であり、Xはハロゲン原子、炭化水素基等。)



## 明 細 書

### オレフィン重合体およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、オレフィン重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、分子量分布が極めて狭いオレフィン重合体、特定の重合体ブロックを2種以上含むオレフィン重合体、末端に官能基を有する上記オレフィン重合体、ブロック共重合体およびこれらのオレフィン重合体の製造などに用いられるオレフィン重合体の製造方法に関する。

#### 背景技術

分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にある重合体、末端に官能基が導入された重合体、異なるセグメントが結合したブロック重合体は、種々の有用な物性を示すことから、学術的見地のみならず、工業的見地からも非常に重要である。

そしてこのような特定の構造を有する重合体の製造方法として重合中に停止反応および連鎖移動反応が実質的に起きないリビング重合が有効な方法であることは一般に良く知られている。

しかし上記のような特定の構造を有する重合体を製造する際に、オレフィン重合触媒として一般的な Ziegler 触媒やメタロセン触媒を用いて通常 conditions で重合を行うと、成長するポリマー鎖の連鎖移動反応が頻発するため、リビング重合でオレフィン重合体を製造することは非常に困難であった。例えば既知の触媒系を用いてブロックコポリマ

一などを合成しようとする、ホモおよびランダムコポリマーの混合物が生成することが、分子量分布、組成分布などの解析により明らかにされている (Boor, 「Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization」、Academic Press 社、1979 年)。

このような状況のもと、オレフィン類のリビング重合を検討した例がいくつか報告されている。

例えば特定のバナジウム触媒を用いてプロピレンのリビング重合を行う例が土肥らより報告されている (Macromolecules、19 巻、2896 ページ、1986 年)。しかしこの方法では、 $-78^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$  という極めて低い重合温度が必要であり、重合活性も数十  $\text{g-Polymer}/\text{mmol-M}\cdot\text{h}$  と商業的には十分とはいえない。また、合成可能なポリマー種もポリプロピレンか低エチレン含量 (50 モル%以下) のプロピレン・エチレン共重合体に限定されており、商業的に有用なポリエチレンやエチレン系共重合体のリビング重合による製造は困難である。また得られるポリプロピレンの立体規則性も低い (ラセミダイアド 0.8 以下) といった問題点があり、工業的に用いるには不十分である。

Brookhart らおよび McConvill らはそれぞれ特定のニッケル錯体、チタン錯体でプロピレンや 1-ヘキセンなどの高級  $\alpha$ -オレフィンを生リビング重合させる方法を報告している (Journal of American Chemical Society、118 巻、11664 ページ、1996 年、Journal of American Chemical Society、118 巻、10008 ページ、1996 年)。この場合も  $0^{\circ}\text{C}$  以下の低温重合によることが必要である場合が多く、得られたポリマーは立体規則性を有しないアタクティック構造である。また上記ニッケル錯体、チタン錯体では、ポリエチレンやエチレン系重合体のリビング

グ重合は困難である。

曾我、塩野らはメタロセン触媒を用いてプロピレンのリビング重合を検討しているが、 $-78^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ と極端に低い重合温度が必要であり、重合活性、生成ポリマーの分子量も低いレベルである (Macromolecules、31 巻、3184 ページ、1998 年、Macromolecular Rapid Communication、20 巻、637 ページ、1999 年)。

一般に困難とされているリビング重合によるポリエチレンの合成に関しては、中村らはニオブ、タンタル錯体、安田らはサマリウム錯体を用いる方法を報告している。しかしこれらの方法でも活性は低く、生成ポリエチレンの分子量も 10 万程度が限界であり、エチレン以外のモノマーの共重合ができないという欠点がある (Journal of American Chemical Society、115 巻、10990 ページ、1993 年)。

また異なるセグメントが結合したブロック重合体の合成法としては特定のメタロセン触媒を用いる方法が提案されている (国際公開 WO 91/12285 号、WO 94/21700 号など参照)。これらの方法でもやはり低活性で低温重合 ( $-10^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ ) が必須であり、重合温度を  $10^{\circ}\text{C}$  に上げるだけで、ブロック化効率は 10% 未満まで低下することが記載されている。そのため工業的に通常用いられる重合温度 ( $50^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ ) でのブロックポリマーの製造は不可能である。さらに低温重合の場合でも、リビング重合性の指標である、ブロックコポリマーの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.35 以上と狭いといえず、十分に制御されたりリビング重合とはなっていない。そのため生成物はほとんどの場合、多量のブロック化されていないポリマーが副生し、後処理工程で不要ポリマーを取り除く分別が必須となるなど

工業的には多くの制約がある。

このためもし工業的に製造可能な高い温度で、しかも高い重合活性でオレフィン類をリビング重合することのできる方法が出現すればその工業的価値は極めて大きい。

このような状況のもと本出願人は、新しいオレフィン重合用触媒として、サリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を見出した。このサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物のうち、特定の構造を有するものを用いると、工業的に製造可能な高い温度で、従来知られているリビング重合と比較して非常に高い活性でリビング重合が進行し、高分子量で分子量分布の狭いポリオレフィンや末端が定量的に官能基化されたポリオレフィン、ブロック共重合体の製造が可能であることを見出して本発明を完成するに至った。また、そのようなポリマーの製造を効率よく行う方法を発明して、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にある重合体、末端に官能基が導入された重合体、異なるセグメントが結合したブロック重合体などの種々の有用な物性を示すオレフィン重合体を提供することを目的としている。また、本発明はこれらのオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的としている。また、そのようなポリマーの製造を効率よく行う方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明に係るオレフィン重合体は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィ

ンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500以上で、 $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が1.5以下であることを特徴としている。(以下このような重合体を「単分散ポリオレフィン」ということがある。)

本発明に係る単分散ポリオレフィンには、ポリエチレン、高密度ポリエチレン(以下「HDPE」という。)、直鎖状低密度ポリエチレン(以下「LLDPE」という。)、ポリブテン、エチレンと炭素原子数4~20のオレフィン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体、プロピレンと炭素原子数4~20のオレフィン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であるオレフィン重合体が挙げられる。

また本発明に係る単分散ポリオレフィンとしては、エチレンの重合体であって、数平均分子量が110,000以上で、 $M_w/M_n$  が1.5以下である重合体、炭素原子数3~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500以上で、 $M_w/M_n$  が1.5以下であり、融点が70℃以上である重合体などが挙げられる。

さらに本発明に係る単分散ポリオレフィンとしては、プロピレンまたはブテンの重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド( $r$ )が0.85以上であるオレフィン重合体、エチレン・プロピレン共重合体であって、エチレン含量が60モル%以上である重合体も挙げられる。

本発明に係るオレフィン重合体としては、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 2 種のオレフィン共重合体であって、数平均分子量が 500 以上で、ポリマー連鎖中で 2 種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマーであるオレフィン重合体が挙げられ、その中で  $M_w/M_n$  が 2.5 以下であるテーパードポリマー、エチレン含量が 30 モル% 以上であるテーパードポリマーも挙げられる。

また本発明に係るオレフィン重合体としては、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれるモノマー単位  $M_1$  と、該モノマー単位  $M_1$  とは異なる少なくとも 1 種のモノマー単位  $M_2$  とからなるオレフィン共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定した  $[M_1 \cdot M_2]$ 、 $[M_1 \cdot M_1]$ 、 $[M_2 \cdot M_2]$ 、 $[M_1]$  および  $[M_2]$  が下記の関係を満たすことを特徴とするオレフィン共重合体も挙げられる。

$$1 > [M_1 \cdot M_2] / (2 \times [M_1] \times [M_2])$$

$$1 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2])$$

(式中、 $[M_1]$  はモノマー単位  $M_1$  のモル分率、 $[M_2]$  はモノマー  $M_2$  のモル分率、 $[M_1 \cdot M_2]$  はモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_1 \cdot M_1]$  はモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_1$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_2 \cdot M_2]$  はモノマー単位  $M_2$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率を示す。)

さらに、本発明に係るオレフィン重合体としては、上記条件を満たし  $M_w/M_n$  が 2.5 以下である重合体およびポリマー鎖中に、孤立したモノマー単位  $M^1$  と 2 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖と

がいずれも  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出されるオレフィン共重合体、ポリマー鎖中に、2 個の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖および 3 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖がともに  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出されるオレフィン共重合体も挙げられる。

この場合、モノマー単位  $M_1$  がエチレン単位であることが好ましく、さらに 2 個以上の連続するメチレン基の連鎖が  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出され、2 個の連続するメチレン基の連鎖および 3 個以上の連続するメチレン基の連鎖がともに検出されるオレフィン共重合体も挙げられる。

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合体には、

- (i) 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、
- (ii) 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから得られ上記重合体ブロック (i) とは異なる重合体ブロックとを含むオレフィン系ブロック共重合体がある。

このようなオレフィン系ブロック共重合体としては、各隣接する重合体ブロックが異なる 2 個以上の重合体ブロックからなり、重合体全体の数平均分子量が 500 以上であり、 $M_w/M_n$  が 2.5 以下である重合体も挙げられる。

またオレフィン系ブロック共重合体としては、2 個の重合体ブロックからなるジブロック共重合体であって、 $M_w/M_n$  が 1.35 未満であるオレフィン重合体、3 個の重合体ブロックからなるトリブロック共重合体であって、 $M_w/M_n$  が 1.80 未満であるオレフィン重合体、4 個以上の重合体ブロックからなるマルチブロック共重合体であって、 $M_w/M_n$  が 2.00 未満である重合体が挙げられる。

またこれらのオレフィンブロック共重合体は、各重合体ブロックがポリエチレン、HDPE、LLDPE、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 のオレフィン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとの共重合体、アタクティックポリプロピレン（以下「ata-ポリプロピレン」という。）、アイソタクティックポリプロピレン（以下「iso-ポリプロピレン」という。）、シンジオタクティックポリプロピレン（以下「syn-ポリプロピレン」という。）、プロピレンと炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとの共重合体または前述のテーパードポリマーから選ばれものが挙げられる。

さらに、各重合体ブロックがポリエチレン、HDPE、LLDPE、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、ata-、syn-ポリプロピレン、プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体から選ばれるジブロック共重合体またはトリブロック共重合体も挙げられる。

上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) は、例えば下記 (a)、(b) および (c) から選ばれる；

- (a) エチレンから得られる重合体ブロック、
- (b) 炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 1 種の  $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック、
- (c) 炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 2 種以上の  $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

このようなオレフィンブロック共重合体としては、重合体ブロック



(a) を少なくとも 1 個含有し、重合体ブロック (a) の数平均分子量が 110,000 ~ 1,000,000 の範囲にあり、 $M_w/M_n$  が 1.5 以下である重合体がある。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィン重合体には、上記のような単分散ポリオレフィン、テーパードポリマー、オレフィン共重合体、オレフィンブロック共重合体の主鎖の末端に官能基を有するものがある。

本発明に係る成形体は、上記単分散ポリオレフィン、テーパードポリマー、オレフィン共重合体またはオレフィンブロック共重合体を含んでなることを特徴としている。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物であって、下記一般式 (I) 中の X の 1 つを n-プロピル基に置換したカチオン錯体について密度汎関数法によって求めた  $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属 M と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と  $\beta$  位の水素との距離が 3.0 Å 以下かつ静電エネルギーが  $-10 \text{ kJ/mol}$  以下である遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンを重合して上記のような単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマーまたはオレフィンブロック共重合体を製造することを特徴としている。



(式中、M は周期表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子を示し、

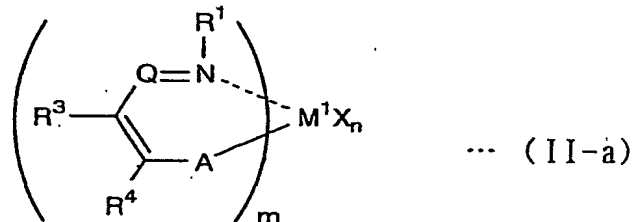
m は 1 ~ 5 の整数を示し、

n は M の価数を満たす数であり、

Lは中心金属Mに配位する配位子であって、中心金属と直接結合を持たないヘテロ原子を有する配位子であり、

Xは酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

また遷移金属化合物としては下記一般式(II-a)または(II-b)で表される遷移金属化合物が挙げられる



(式中、M¹は周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～5の整数を示し、

Qは窒素原子または置換基R²を有する炭素原子を示し、

Aは酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基R⁵を有する窒素原子を示し、

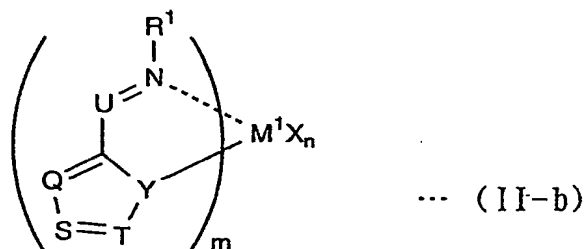
R¹は1個以上のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を1個以上有する炭化水素基を示し、

R²～R⁵は互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン原子、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、

ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $m$ が2以上のときは $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^2 \sim R^5$ のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^2 \sim R^5$ のうち1個の基とが連結されていてもよく、

$n$ は $M^1$ の価数を満たす数であり、

$X$ は上記一般式 (I) 中の $X$ と同義である。)



(式中、 $M^1$ は周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

$m$ は1～5の整数を示し、

$Y$ は窒素原子またはリン原子を示し、

$U$ は置換基 $R^6$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

$Q$ は置換基 $R^7$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

$S$ は置換基 $R^8$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

$T$ は置換基 $R^9$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

$R^1$ および $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ上記一般式 (II-a) 中の $R^1$ および $R^2 \sim R^5$ と同じ原子または基を示し、 $m$ が2以上のときは $R^1$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、

よく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$ のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$ のうち1個の基とが連結されていてもよく、

$n$ は $M^1$ の価数を満たす数であり、

$X$ は上記一般式(I)中の $X$ と同義である。)

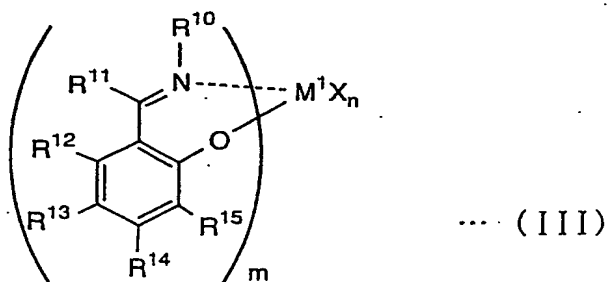
この場合上記一般式(II-a)または(II-b)で表される遷移金属化合物は、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物と同様に中心金属 $M$ と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と $\beta$ 位の水素との距離が $3.0 \text{ \AA}$ 以下かつ静電エネルギーが $-10 \text{ kJ/mol}$ 以下であることが好ましい。

また上記一般式(II-a)または(II-b)で表される遷移金属化合物は、 $R^1$ が芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基であって、フェニル基の場合には、窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にヘテロ原子もしくはヘテロ原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有しているか、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所にフッ素原子を除くヘテロ原子、1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、フッ素原子を除くヘテロ原子を含有する基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、フェニル基以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基の場合には、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する化合物であることが好ましい。

さらに上記一般式(II-a)または(II-b)で表される遷移金属化合

物は、 $R^1$  が窒素に結合した炭素原子の位置を 1 位としたときに、2 位および 6 位の少なくとも 1 箇所にハロゲン原子もしくはハロゲン含有基から選ばれる 1 種以上の置換基を有するフェニル基、または 3 位、4 位および 5 位の少なくとも 1 箇所に 1 個の炭素原子および 2 個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2 個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素含有基、臭素含有基、ヨウ素含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するフェニル基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素数 1 ～ 30 のハロゲン含有炭化水素基であることが好ましい。

また上記遷移金属化合物としては、下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物が挙げられる。



(式中、 $M^1$  は周期表第 4 ～ 5 族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $m$  は 1 または 2 を示し、

$R^{10}$  は芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基であって、フェニル基の場合には、窒素に結合した炭素原子の位置

を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にヘテロ原子もしくはヘテロ原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有しているか、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所にフッ素原子を除くヘテロ原子、1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、フッ素原子を除くヘテロ原子を含有する基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、フェニル基以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基の場合には、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、

$R^{11} \sim R^{14}$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、

$R^{15}$  はハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、

$n$  は  $M^1$  の価数を満たす数であり、

$X$  は上記一般式 (I) 中の  $X$  と同義である。 ) 。

本発明では上記一般式 (III) で表される遷移金属化合物において、 $R^{10}$  が窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にハロゲン原子もしくはハロゲン含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所に1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素含有基、臭素含有基およびヨウ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有す

るフェニル基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素数1～30のハロゲン含有炭化水素基であることが好ましい。

このような製造方法により、例えば前記のような単分散ポリオレフィン、テーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体を製造することができる。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合してオレフィン重合体を製造し、次いで該重合体と官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン重合体を製造することを特徴としている。

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも2種の重合反応性の異なるオレフィンを共存させ、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマーを製造することを特徴としている。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、下記工程（1）および工程（2）、必要に応じて任意の回数工程（3）を行い複数の重合体ブロックからなるオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴としている；

(1) 上記遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて、重合体ブロックを製造する工程、

(2) 上記工程 (1) で製造された重合体ブロックの存在下に、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて、(1) で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程、

(3) 上記工程 (1) で得られた重合体ブロックと (2) で得られた重合体ブロックとを含むブロック共重合体の存在下に、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

さらに、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記の方法によりテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体を製造し、次いで該共重合体と官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック重合体を製造することを特徴としている。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、オレフィンのリビング重合を進行させる重合触媒の存在下にオレフィンを重合し、系内で生成する触媒と生成ポリマー鎖の結合を連鎖移動反応によって切断することで得られる触媒を用いてさらにオレフィンの重合を行うことを特徴としている。

前記の連鎖移動反応は、例えば水素、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機ケイ素化合物、有機カドミウ



ム化合物および有機鉛化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて進行させることができる。

この際に用いられるオレフィン重合触媒としては、例えば上記遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒が挙げられ、製造する重合体としては、上記単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパーブロックポリマーまたはオレフィン系ブロック重合体が挙げられる。

また上記のオレフィン重合体の製造方法は、連鎖移動反応前に得られるオレフィン重合体と、連鎖移動反応後に得られるオレフィン重合体の少なくとも1つが、上記単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパーブロックポリマーまたはオレフィン系ブロック重合体であることが好ましく、連鎖移動反応前に得られるオレフィン重合体と、連鎖移動反応後に得られるオレフィン重合体の何れもが、上記単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパーブロックポリマーまたはオレフィン系ブロック重合体であることがより好ましい。また連鎖移動反応前に得られるオレフィン重合体と、連鎖移動反応後に得られるオレフィン重合体は、同一のものであってもよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明で用いられることのあるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明の一の態様に係るオレフィン重合体（単分散ポリオレフィン）は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィン（以下「オレフィン類」ということがある。）から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンの重合体である。このオレフィン重合体は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる 1 種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる 2 種以上のオレフィンのランダム共重合体、ブロック共重合体であってもよい。

ここで炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン；

シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数 3 ～ 20 の環状オレフィンなどが挙げられる。

また、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなども挙げられる。

ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が 4 ～ 20 であり 2 個

以上の二重結合を有する環状または鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；

7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

さらにオレフィンとして、芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；

および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また本発明で用いられるオレフィンとしては、炭素、水素以外の原子を有するモノマーも挙げられ、このようなモノマーとして具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの環状オレフィンカルボン酸およびその無水物、さらにこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、

アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル類；

フッ化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニルなどのハロゲン化オレフィン類；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和シアノ化合物；

アクリルアミド、メタクリロアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの不飽和アミド類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトンなどの不飽和ケトン類；

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの不飽和エーテル類；

メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；

N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジンなどのビニル基含有ヘテロ環化合物などが挙げられる。

本発明で用いられるオレフィンのうち少なくとも1種は、炭素と水素のみからなるオレフィンである。この炭素と水素のみからなるオレフィンのオレフィン全体に対する量比に特に制限はないが、例えばオレフィン全体の内の5モル%以上、100モル%以下の量が挙げられる。また少なくとも1種とは、本発明に係るオレフィン重合体全体の中で、炭素と水素のみからなるオレフィンが少なくとも1種含まれていればよく、例えば、複数の重合体ブロックからなるオレフィン重合体であれば、いずれかの重合体ブロックに、炭素と水素のみからなるオレフィンが含まれていてもよい。

この単分散ポリオレフィンは数平均分子量が500以上、好ましくは500～10,000,000、より好ましくは1,000～5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下であることが望ましい。

なお重量平均分子量、数平均分子量および $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定される。得られたポリマー分子量はポリスチレン換算の分子量をユニバーサル法により、換算した。生成ポリマーが単分散ポリエチレンおよび単分散エチレン・プロピレン共重合体の場合はポリエチレン換算、それ以外の場合 (テーパードポリマー、オレフィン系ブロック共重合体) はポリプロピレン換算して算出した。使用したパラメーター値は、下記の通りである。

ポリスチレン標準サンプル:  $K = 0.000137$      $\alpha = 0.686$

ポリエチレン     $K = 0.000326$      $\alpha = 0.77$

ポリプロピレン  $K = 0.0001$   $\alpha = 0.8$

また得られたポリマーの融点は示差熱分析装置 (DSC) を用いて窒素気流下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で測定される。

$^{13}\text{C}$ -NMRによる測定と解析は従来公知の方法によって実施することができる。 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定と解析に関する文献を以下に例示する。

- 1) L. P. Lindeman, J. Q. Adams, Anal. Chem., 43, 1245 (1971).
- 2) F. A. Bovey, M. C. Sacchi, A. Zambelli, Macromolecules, 7, 752 (1974).
- 3) J. C. Randall, Macromolecules, 11, 33 (1978).
- 4) A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, Macromolecules, 12, 154 (1979).
- 5) Y. Doi, Macromolecules, 12, 248 (1979).
- 6) N. Kashiwa, A. Mizuno, S. Minami, Polym. Bull., 12, 105 (1984).
- 7) P. Ammendola, L. Oliva, G. Gianotti, A. Zambelli, Macromolecules, 18, 1407 (1985).
- 8) T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, Polymer, 30, 428 (1989).
- 9) T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer, 30, 1350 (1989).

本発明に係る単分散ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、HDPE、LLDPE (なお、ポリエチレンとはモノマー含量が $0.01$ モル%未満のエチレン重合体であり、HDPEとはモノマー成分として炭素原子数 $3 \sim 8$ のオレフィン、好ましくはプロピレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンを $0.01$ モル%以上 $3$ モル%未満の割合で含有するエチレン共重合体であり、LLDPEとはモノマー成分として炭素原子数 $3 \sim 8$ のオレフィン、好ましくはプロピレン、1-ブテンまた

は 1-ヘキセンを 3 ~ 10 モル % 未満の割合で含有するエチレン共重合体をいう。)、ポリプロピレン、ポリブテン、

1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体、エチレンとプロピレンの共重合体、エチレンと炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィンとの共重合体（炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの  $\alpha$ -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどのジエン；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；テトラシクロドデセン、ノルボルネン、メチルノルボルネンなどの環状オレフィン化合物などが挙げられる。なおモノマーが炭素原子数 3 ~ 8 のオレフィンの場合にはモノマー含量が 10 モル % 以上、それ以外の場合にはモノマーが含量が 0.01 モル % 以上である。）。

プロピレンと炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィン（上記ジエン、芳香族ビニル化合物、環状オレフィン化合物を含む。）との共重合体が好ましく挙げられる。

上記例示のうち共重合体は、モノマーを 1 種または 2 種以上含んでいてもよい。

これらのなかでは、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体が好ましく、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体が特に好ましい。

また本発明に係る単分散ポリオレフィンとしては、エチレンの重合体であって、数平均分子量が110,000以上、好ましくは110,000~10,000,000、より好ましくは150,000~5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下である重合体であることが好ましく、炭素原子数3~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500以上、好ましくは500~10,000,000、より好ましくは1,000~5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下である重合体であり、融点が70℃以上である重合体であることも好ましい。

またプロピレンまたは1-ブテンの重合体の場合には、数平均分子量が500以上、好ましくは500~10,000,000、より好ましくは1,000~5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下であり、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド( $r$ )が0.85以上、好ましくは0.90以上のものが好ましい。

またエチレン・プロピレン共重合体の場合には、エチレン含量が60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。

なお本発明に係る単分散ポリオレフィンは、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに他の構造部分と結合していてもよい。また本発明の重合体はグラフト変性などされていてもよい。

さらに本発明に係るオレフィン重合体としては、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも2種のオレフィンの共重合体であって、数平均分子量が500以上、好ましくは500~10,0



0 0, 0 0 0、より好ましくは1 0 0 0 ~ 5, 0 0 0, 0 0 0 の範囲にあり、2 種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むいわゆるテーパードポリマーが挙げられる。

ここでテーパードポリマーとはポリマーの一端から他の一端に沿ってモノマー組成が徐々に変化するポリマーである。このポリマーは連鎖移動反応が実質的に起きない完全なリビング重合系において、2 種以上のモノマー（例えばエチレンとプロピレン）を重合することによって合成が可能である。重合系のリビング性が不十分な場合、完全なテーパードポリマーは得られず、組成の異なる共重合体の混合物となる。重合系のリビング性は、生成する重合体の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) で判断される。重合系のリビング性が高く、完全なテーパードポリマーが生成した場合、 $M_w / M_n$  の値は好ましくは2.5 以下、より好ましくは1.8 以下、さらに好ましくは1.5 以下である。

またこの場合、2 種以上のモノマーとしては、前述の炭素原子数2 ~ 20 のオレフィンから選ばれるものであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンから選ばれることが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテンであることがより好ましい。またモノマーの1 種はエチレンであることがさらに好ましく、エチレン含量が30 モル%以上であることが特に好ましい。

具体的なテーパードポリマーの例としては、エチレン・プロピレンテーパードポリマー、エチレン・ブテンテーパードポリマー、エチレン・ヘキセンテーパードポリマー、プロピレン・ブテンテーパードポリマー、プロピレン・ヘキセンテーパードポリマーなどが挙げられる。

なお本発明に係るテーパードポリマーは、上記のような構造を有

していれば、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに上記構造以外の構造を有する部分と結合していてもよい。また本発明の重合体はグラフト変性などされていてもよい。

さらに本発明に係るオレフィン重合体としては、下記のオレフィン共重合体が挙げられる。

2種類以上のモノマー単位で構成される重合体であって、炭素原子数2～20のオレフィンから導かれるモノマー単位 ( $M_1$ ) と該モノマー単位  $M_1$  とは異なる少なくとも1種モノマー単位 ( $M_2$ ) との関係を  $^{13}\text{C}$ -NMRで求めた  $[M_1 \cdot M_2]$ 、 $[M_1 \cdot M_1]$ 、 $[M_2 \cdot M_2]$ 、 $[M_1]$ 、 $[M_2]$  が下記式の関係を満たすオレフィン共重合体。

$$1 > [M_1 \cdot M_2] / (2 \times [M_1] \times [M_2]) \quad \cdots (A)$$

$$1 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \cdots (B)$$

ここで、 $[M_1]$  はモノマー単位  $M_1$  のモル分率、 $[M_2]$  はモノマー単位  $M_2$  のモル分率、 $[M_1 \cdot M_2]$  はオレフィン単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_1 \cdot M_1]$  は  $M_1$  と  $M_1$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_2 \cdot M_2]$  はモノマー単位  $M_2$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率である。ここで  $[M_1] + [M_2] = 1.0$  であり、 $[M_1 \cdot M_2] + [M_1 \cdot M_1] + [M_2 \cdot M_2] = 1.0$  である。

ポリマー鎖の中にモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とが統計的にランダムに含まれている場合は、 $[M_1 \cdot M_2]$  の生成確率は  $2 \times [M_1] \times [M_2]$  になる。ここで2を乗じているのは  $[M_1 \cdot M_2]$  が厳密には  $M_1-M_2$  のユニットと  $M_2-M_1$  のユニットとを合計したユニットのモル分率であるためである。前記式 (A) は、モノマー単位  $M_1$  と

モノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットが統計的にランダムに含まれている場合よりも少ないことを示している。これは1本のポリマー鎖の中にモノマー単位  $M_1$  の含有率が高い部分とモノマー単位  $M_2$  の含有率が高い部分とが共存することを示しており、テーパードポリマーやブロックポリマーにおいて観測される現象である。

本発明に係るオレフィン共重合体の構造は精密に制御されているので、 $M_w/M_n$  は通常 2.5 以下、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.8 以下、さらに好ましくは 1.6 以下、よりさらに好ましくは 1.5 以下、最も好ましくは 1.3 以下となっている。

従来の技術で前記式 (A) を満たすテーパードポリマーやブロックポリマーを合成しようとする場合、重合時にモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  との供給比率を経時的に変化させることで見かけ上は前記式 (A) を満たすポリマーを合成できる可能性はある。しかしモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とでは重合時の反応性が異なるので経時的に供給モノマーの反応性が変化する結果となり、本発明のように  $M_w/M_n$  が小さくなることはない。

一方で、従来の技術で  $M_w/M_n$  が小さいポリマーを製造しようとする場合は、経時的に供給モノマーの反応性が変化することを防ぐために重合時のモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  との供給比率を一定に保つ必要があるので、 $[M_1 \cdot M_2]$  の生成確率は  $2 \times [M_1] \times [M_2]$  に等しくなり、前記式 (A) を満たすことが不可能となる。

本発明では経時的に供給モノマーの反応性が変化する場合でも精密にポリマー構造を制御することが可能である。なお、前記式 (A) は下記式 (A-2) であることが好ましく、

$$0.95 \geq [M_1 \cdot M_2] / (2 \times [M_1] \times [M_2]) \quad \dots (A-2)$$

さらに下記式 (A-3) であることがより好ましい。

$$0.90 \geq [M_1 \cdot M_2] / (2 \times [M_1] \times [M_2]) \quad \dots (A-3)$$

前記式 (B) は前記式 (A) において記載した内容をさらに高い精度で検証するための式である。

前述のように  $[M_1 \cdot M_2]$  は厳密には  $M_1-M_2$  のユニットと  $M_2-M_1$  のユニットとを合計したユニットのモル分率であるので、モノマー単位  $M_1$  の次にモノマー単位  $M_2$  が挿入される  $M_1-M_2$  のユニットおよびモノマー単位  $M_2$  の次にモノマー単位  $M_1$  が挿入される  $M_2-M_1$  のユニットの生成確率はいずれも  $[M_1 \cdot M_2] / 2$  となる。ポリマーの末端がモノマー単位  $M_1$  であって次にモノマー単位  $M_1$  またはモノマー単位  $M_2$  が挿入されて  $M_1-M_1$  のユニットまたは  $M_1-M_2$  のユニットが生成される場合において、重合が統計的にランダムに進行する場合は両者の生成比率は  $[M_1]$  と  $[M_2]$  との比に一致する。すなわち、下記式 (B-0-1) を満たす。

$$([M_1 \cdot M_2] / 2) / [M_1 \cdot M_1] = [M_2] / [M_1] \quad \dots (B-0-1)$$

一方、ポリマーの末端がモノマー単位  $M_2$  であって次にモノマー単位  $M_1$  またはモノマー単位  $M_2$  が挿入されて  $M_2-M_1$  のユニットまたは  $M_2-M_2$  のユニットが生成される場合において、重合が統計的にランダムに進行する場合は両者の生成比率は  $[M_1]$  と  $[M_2]$  との比に一致する。すなわち、下記式 (B-0-2) を満たす。

$$([M_1 \cdot M_2] / 2) / [M_2 \cdot M_2] = [M_1] / [M_2] \quad \dots (B-0-2)$$

すなわち、重合が統計的にランダムに進行する場合は (B-0-1) と (B-0-2) との両辺を乗じた下記式 (B-0) が成立する。

$$1 = [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-0)$$

前記式 (B) は、モノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットが統計的にランダムに生成する場合よりも少ないことを示している。これは生成途中のポリマー鎖末端で同種コモノマーが連続して挿入される確率がポリマー鎖末端とは異種のコモノマーが挿入する確率より高いことを示しており、精密に構造を制御してテーパードポリマーやブロックポリマーを合成することが可能であることを示している。

本発明に係るオレフィン共重合体の構造は精密に制御されているので、 $M_w/M_n$  は 2.5 以下、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.8 以下、さらに好ましくは 1.6 以下、よりさらに好ましくは 1.5 以下、最も好ましくは 1.4 以下となっている。なお、前記式 (B) は下記式 (B-2) であることが好ましく、

下記式 (B-3) であることがさらに好ましく、下記式 (B-4) であることがより好ましく、下記式 (B-5) であることがさらにより好ましく、下記式 (B-6) であることがなおさらにより好ましく、下記式 (B-7) であることが最も好ましい。

$$0.95 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-2)$$

$$0.90 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-3)$$

$$0.85 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-4)$$

$$0.80 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-5)$$

$$0.75 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-6)$$

$$0.70 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2]) \quad \dots (B-7)$$

従来の技術によって、本発明に係るテーパードポリマーのように  $M$

$w/M_n$  が小さく、かつ前記式 (B) を満たすポリマーを製造できない理由は、上述の  $M_w/M_n$  が小さく、かつ前記式 (A) を満たすポリマーを製造できない理由と同様である。

前記式 (A) および (B) の関係を満たし、かつ  $M_w/M_n$  が 2.5 以下である本発明に係るオレフィン共重合体のうち、テーパードポリマーは、ポリマー鎖中に、孤立したモノマー単位  $M_1$  と 2 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  連鎖の両方が存在していることが  $^{13}\text{C-NMR}$  で検出される。このようなテーパードポリマー構造が  $^{13}\text{C-NMR}$  で解析された前例はなく、非常に精密な重合を進行させることができる本発明の技術によって初めて明らかにされた。

一方、ブロックポリマーにおいては孤立したモノマー単位  $M_1$  は検出されずに 2 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖のみが検出される。

本発明で初めて明らかとなったテーパードポリマー構造においては 2 個の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖および 3 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖が検出されることが好ましい。すなわち、孤立したモノマー単位  $M_1$ 、モノマー単位  $M_1$  が 2 つだけ連続したユニット、3 つ以上のモノマー単位  $M_1$  が連続したユニットの 3 者が同時に  $^{13}\text{C-NMR}$  で検出されることが好ましい。

モノマー単位  $M_1$  およびモノマー単位  $M_2$  は、前記の炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンとして例示したモノマーから導かれるものである。

モノマー単位  $M_1$  としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンから導かれるものが好ましく、エチレンから導かれるものがより好ましい。モノマー単位

$M_2$  としてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンから導かれるものが好ましく、プロピレン、1-ブテンから導かれるものがより好ましい。

モノマー単位  $M^1$  がエチレン単位である場合は、孤立したモノマー単位  $M^1$ 、モノマー単位  $M^1$  が2つだけ連続したユニット、3つ以上のモノマー単位  $M^1$  が連続したユニットの3者が同時に  $^{13}\text{C}$ -NMRで検出されることが好ましい。さらに、孤立したモノマー単位  $M^2$  と2個以上のモノマー単位  $M^2$  が連続したモノマー単位  $M^2$  も同時に検出されることが好ましい。すなわち、2個以上の連続するメチレン基の連鎖が  $^{13}\text{C}$ -NMRで検出され、1個、2個、3個、4個、5個および6個以上のメチレン基の連鎖が全て検出されることが好ましい。さらに1個、2個、3個、4個、5個および6個以上のメチレン基の連鎖の各モル分率がそれぞれ異なる値となって検出されることがより好ましい。

$^{13}\text{C}$ -NMRによる測定と解析は前述の通り、従来公知の方法によって実施することができる。

このようなオレフィン共重合体は、フィルム、シート、ブロー成形品などの各種成形材、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。なお用途については後述する。

上記のような本発明に係るオレフィン共重合体の製造方法については後述する。

本発明に係るオレフィン共重合体は、主鎖の末端に官能基を有していてもよい。また本発明に係るオレフィン共重合体は、上記のような構造を有していれば、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに上記構造以外の構造を有する部分と結合していてもよい。また本発

明の重合体はグラフト変性などされていてもよい。

官能基としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基、金属原子含有基などが好ましい。

具体的には、芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、トリル、ピフェニル、アントリルなどが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

酸素含有基は、例えば基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子またはハロゲン原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基は酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；カルボキシル基；エステル基；アセチル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

窒素含有基は、例えば基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、シクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、トリルアミノ、ナフチルアミノなどのアリールアミノ基などが挙げられる。



イオウ含有基は、例えば基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

リン含有基は、例えば基中にリン原子を1～5個含有する基であり、具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

金属原子含有基としては、例えばケイ素、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、マグネシウムなどの原子を含有する基、およびリチウムなどの金属原子が挙げられ、具体的にはケイ素含有基、アルミニウム含有基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、マグネシウム含有基、リチウム原子など

が挙げられる。

ケイ素含有基は、例えば基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、メチルジフェニルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどのアルキル置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基；トリメチルシロキシなどの炭化水素置換シロキシ基などが挙げられる。炭化水素置換シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどのトリアルキルシリル基が好ましい。

アルミニウム含有基は、例えば基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、 $-AlR_2$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）が挙げられる。

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基である。ホウ素含有基として具体的には、 $-BR_2$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）が挙げられる。

亜鉛含有基は、例えば基中に亜鉛原子を1～3個含有する基である。亜鉛含有基として具体的には、 $-ZnR$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）

が挙げられる。

マグネシウム含有基は、基中にマグネシウム原子を1～3個含有する基である。マグネシウム含有基として具体的には、 $-MgR$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）が挙げられる。

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィン重合体として具体的には、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテンおよび1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体、またはエチレンとプロピレンの共重合体、炭素原子数4～20のオレフィンとの共重合体、具体的にはエチレンと1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどのジエン；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；テトラシクロドデセン、ノルボルネン、メチルノルボルネンなどの環状オレフィン化合物との共重合体、またはプロピレンと前述の炭素原子数4～20のオレフィンとの共重合体、前述のテーパードポリマーの末端に、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、アセチル基、アルキルアミノ基、トリアルキルシリル基、トリメチルシロキシ基、ジアルキルアルミニウム基、ジアルキルホウ素基、アルキル亜鉛基、リチウムなどを有する重合体が挙げられる。

これらのなかでは、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体の末端に、塩素原子、臭

素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基またはアルキル亜鉛基を有する重合体が特に好ましい。

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィン重合体は、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。これらの重合体の用途については後述する。

上記のような本発明に係る主鎖の末端に官能基を有するオレフィン重合体の製造方法については後述する。

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合体は、

(i) 炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから得られる重合体ブロックと

(ii) 炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから得られる上記重合体ブロック (i) とは異なる重合体ブロックとを含むオレフィンブロック共重合体である。

ここで、異なる重合体ブロックとは、モノマー種、コモノマー種、コモノマー組成、コモノマー含量、コモノマー配列、立体規則性など、ポリマーの一次構造の少なくとも 1 種が異なっているものを示す。

上記重合体ブロック (i) および (ii) は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる 1 種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる 2 種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

なお、オレフィンブロック共重合体は、上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) に加えてさらに、重合体ブロック (iii) を単数または複数有していてもよい。この場合該ブロック共重合体は、(i) - (ii) - (iii)  $n$  の形態をとる。ここで、 $n$  は 1 以

上、好ましくは1～8、より好ましくは1～3の整数であり、隣り合う重合体ブロック同士は、それぞれ異なる重合体ブロックである。

重合体ブロック (iii) は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

このようなオレフィンブロック共重合体では、上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) が、下記 (a)、(b) および (c) から選ばれるブロック共重合体であることが好ましい。

(a) エチレンから得られる重合体ブロック、

(b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック、

(c) 炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

重合体ブロック (b) としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンの単独重合体からなるブロックなどが好ましい。

重合体ブロック (c) としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体からなるブロックなどが好ましい。

本発明では、エチレンから得られる重合体ブロック (a) を少なくとも1種含有し、重合体ブロック (a) の数平均分子量は110,000以上、好ましくは110,000～10,000,000、より好ましくは150,000～5,000,000、の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、1.3以下であることが好ましい。

さらに上記のオレフィン重合体は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから得られる重合体ブロックが任意の個数の結合され、全ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は 500 以上、好ましくは 500 ～ 10,000,000、より好ましくは 1000 ～ 5,000,000 の範囲にあり、各隣接する重合体ブロックは、異なる重合体ブロックであり、各重合体ブロックの数平均分子量は、100 以上、好ましくは 100 ～ 9,999,900 の範囲、より好ましくは 500 ～ 4,999,500 の範囲にあり、 $M_w/M_n$  が 2.5 以下であるものが挙げられる。

本発明では、重合体ブロックの数は 2 以上の整数で通常 2 ～ 10 の範囲であり、2 ～ 6 が好ましく、2 ～ 4 が特に好ましい。

またこのオレフィンブロック共重合体は重合体ブロックの数が 2 であるジブロックポリマーの場合は、 $M_w/M_n$  が 1.35 未満であることが好ましく、1.30 未満であることがより好ましい。

重合体ブロックの数が 3 であるトリブロックポリマーの場合は、 $M_w/M_n$  が 1.80 未満であることが好ましく、1.50 未満であることがより好ましい。

重合体ブロックの数が 4 以上であるマルチブロックポリマーの場合は、 $M_w/M_n$  が 2.00 未満であることが好ましく、1.80 未満であることがより好ましい。

またこれらのオレフィンブロック共重合体は、各重合体ブロックがポリエチレン、HDPE、LLDPE、エチレンと炭素原子数 3 ～ 20 のオレフィン（ジエン、環状オレフィンを含む）の共重合体、ata-ポリプロピレン、iso-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン、プロピレ

ンと炭素原子数 4 ～ 20 のオレフィン（ジエン、環状オレフィンを含む）から選ばれるモノマーとの共重合体または前述のテーパーブロックポリマーから選ばれることが好ましい。

さらに、各重合体ブロックがポリエチレン、HDPE、LLDPE、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、ata-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン、プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体または前述のテーパーブロックポリマーから選ばれることを特徴とするジブロックポリマーまたはトリブロックポリマーが特に好ましい。

これらのブロックポリマーの具体的な例としては以下のものが挙げられる。（ここでポリエチレン-HDPEとはポリエチレンブロックとHDPEブロックが結合したオレフィン系ブロック共重合体を指す。またこの重合体ブロックが、例えばエチレン・プロピレン共重合体のように2種以上のモノマーからなる共重合体の場合は、そのモノマー配列は、ランダム共重合体またはテーパーポリマーのどちらでもよい。）

ポリエチレン-HDPE、ポリエチレン-LLDPE、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-LLDPE、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体、HD

PE-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-ata-ポリプロピレン、HDPE-syn-ポリプロピレン、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン、LLDPE-syn-ポリプロピレン、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセ



ン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、

ポリエチレン-HDPE-ポリエチレン、ポリエチレン-LLDPE-ポリエチレン、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-ポリエチレン、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン、ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン、ポリエチレン-エチレン・オクテン共重合体-ポリエチレン、ポリエチレン-ata-ポリプロピレン-ポリエチレン、ポリエチレン-syn-ポリプロピレン-ポリエチレン、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-ポリエチレン、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン、HDPE-ポリエチレン-HDPE、HDPE-LLDPE-HDPE、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-HDPE、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-HDPE、HDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE、HDPE-エチレン・オクテン共重合体-HDPE、HDPE-ata-ポリプロピレン-HDPE、HDPE-syn-ポリプロピレン-HDPE、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-HDPE、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-HDPE、LLDP

E-ポリエチレン-LLDPE、LLDPE-HDPE-LLDPE、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-LLDPE、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-LLDPE、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-LLDPE、LLDPE-ata-ポリプロピレン-LLDPE、LLDPE-syn-ポリプロピレン-LLDPE、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-LLDPE、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-LLDPE、エチレン・プロピレン共重合体-ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-HDPE-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共

重合体－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－エチレン・オクテン共重合体－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－ata-ポリプロピレン－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－syn-ポリプロピレン－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－ポリエチレン－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－HDPE－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－LLDPE－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－エチレン・プロピレン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ブテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－エチレン・オクテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－ata-ポリプロピレン－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－syn-ポリプロピレン－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－ポリエチレン－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－HDPE－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－LLDPE－エチレン・オクテン共重合体、エチレ

ン・オクテン共重合体－エチレン・プロピレン共重合体－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－エチレン・ブテン共重合体－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－ata-ポリプロピレン－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－syn-ポリプロピレン－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・オクテン共重合体、ata-ポリプロピレン－ポリエチレン－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－HDPE－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－LLDPE－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－エチレン・プロピレン共重合体－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－エチレン・ブテン共重合体－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－エチレン・ヘキセン共重合体－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－エチレン・オクテン共重合体－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－syn-ポリプロピレン－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－プロピレン・ブテン共重合体－ata-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン－プロピレン・ヘキセン共重合体－ata-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－ポリエチレン－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－HDPE－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－LLDPE－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－エチレン・プロピレン共重合体－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－エチレン・ブテン共重合体－syn-ポリプロピレン、syn-ポリ

プロピレン－エチレン・ヘキセン共重合体－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－エチレン・オクテン共重合体－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－ata-ポリプロピレン－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－プロピレン・ブテン共重合体－syn-ポリプロピレン、syn-ポリプロピレン－プロピレン・ヘキセン共重合体－syn-ポリプロピレン、プロピレン・ブテン共重合体－ポリエチレン－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－HDPE－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－LLDPE－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・プロピレン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・ブテン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－エチレン・オクテン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－ata-ポリプロピレン－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－syn-ポリプロピレン－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－ポリエチレン－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－HDPE－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－LLDPE－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・プロピレン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ブテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体、

プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－エチレン・オクテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－ata-ポリプロピレン－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－syn-ポリプロピレン－プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体－プロピレン・ブテン共重合体－プロピレン・ヘキセン共重合体

ポリエチレン－HDPE－LLDPE、ポリエチレン－HDPE－エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン－HDPE－エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン－HDPE－エチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン－HDPE－エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン－HDPE－ata-ポリプロピレン、ポリエチレン－HDPE－syn-ポリプロピレン、ポリエチレン－HDPE－プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン－HDPE－プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－HDPE、ポリエチレン－LLDPE－エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－エチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－ata-ポリプロピレン、ポリエチレン－LLDPE－syn-ポリプロピレン、ポリエチレン－LLDPE－プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン－LLDPE－プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン－エチレン・プロピレン共重合体－HDPE、ポリエチレン－エチレン・プロピレン共重合体－LLDPE、ポリエチレン－エチレン・プロピレン共重合体－エチレン・ブテン共重合体、ポリエチ

レン-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、  
ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン  
共重合体、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリ  
プロピレン、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポ  
リプロピレン、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-プロ  
ピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重  
合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブ  
テン共重合体-HDPE、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体  
-LLDPE、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・  
プロピレン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体-エ  
チレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合  
体-エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテン  
共重合体-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-エチレン・ブテン共  
重合体-syn-ポリプロピレン、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重  
合体-プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテ  
ン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-エチレ  
ン・ヘキセン共重合体-HDPE、ポリエチレン-エチレン・ヘキセ  
ン共重合体-LLDPE、ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体  
-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ヘキセ  
ン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・  
ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン-エ  
チレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-エ  
チレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、ポリエチレン-エ  
チレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチ

レンーエチレン・ヘキセン共重合体ープロピレン・ヘキセン共重合体、  
ポリエチレンーエチレン・オクテン共重合体ーHDPE、ポリエチレ  
ンーエチレン・オクテン共重合体ーLLDPE、ポリエチレンーエチレ  
ン・オクテン共重合体ーエチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレ  
ンーエチレン・オクテン共重合体ーエチレン・ブテン共重合体、ポリ  
エチレンーエチレン・オクテン共重合体ーエチレン・ヘキセン共重合  
体、ポリエチレンーエチレン・オクテン共重合体ーata-ポリプロピレ  
ン、ポリエチレンーエチレン・オクテン共重合体ーsyn-ポリプロピレ  
ン、ポリエチレンーエチレン・オクテン共重合体ープロピレン・ブテ  
ン共重合体、ポリエチレンーエチレン・オクテン共重合体ープロピレ  
ン・ヘキセン共重合体、ポリエチレンーata-ポリプロピレンーHDP  
E、ポリエチレンーata-ポリプロピレンーLLDPE、ポリエチレンー  
ata-ポリプロピレンーエチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン  
ーata-ポリプロピレンーエチレン・ブテン共重合体、ポリエチレンー  
ata-ポリプロピレンーエチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレンー  
ata-ポリプロピレンーエチレン・オクテン共重合体、ポリエチレンー  
ata-ポリプロピレンーsyn-ポリプロピレン、ポリエチレンーata-ポリ  
プロピレンープロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレンーata-ポリ  
プロピレンープロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレンーsyn-ポ  
リプロピレンーHDPE、ポリエチレンーsyn-ポリプロピレンーLLD  
PE、ポリエチレンーsyn-ポリプロピレンーエチレン・プロピレン共  
重合体、ポリエチレンーsyn-ポリプロピレンーエチレン・ブテン共重  
合体、ポリエチレンーsyn-ポリプロピレンーエチレン・ヘキセン共重  
合体、ポリエチレンーsyn-ポリプロピレンーエチレン・オクテン共重



合体、ポリエチレン-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-HDPE、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-LLDPE、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-HDPE、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-LLDPE、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体  
HDPE-ポリエチレン-LLDPE、HDPE-ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-ポリエチレン-エチレン・ブテ

ン共重合体、HDPE-ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-ポリエチレン-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、HDPE-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、HDPE-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-LLDPE-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-LLDPE-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-LLDPE-ata-ポリプロピレン、HDPE-LLDPE-syn-ポリプロピレン、HDPE-LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-LLDPE、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-LLDPE、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、HDPE-エチ

レン・ブテン共重合体ーsyn-ポリプロピレン、HDPEーエチレン・ブテン共重合体ープロピレン・ブテン共重合体、HDPEーエチレン・ブテン共重合体ープロピレン・ヘキセン共重合体、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーLLDPE、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーエチレン・プロピレン共重合体、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーエチレン・ブテン共重合体、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーエチレン・オクテン共重合体、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーata-ポリプロピレン、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ーsyn-ポリプロピレン、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ープロピレン・ブテン共重合体、HDPEーエチレン・ヘキセン共重合体ープロピレン・ヘキセン共重合体、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーLLDPE、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーエチレン・プロピレン共重合体、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーエチレン・ブテン共重合体、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーエチレン・ヘキセン共重合体、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーata-ポリプロピレン、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ーsyn-ポリプロピレン、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ープロピレン・ブテン共重合体、HDPEーエチレン・オクテン共重合体ープロピレン・ヘキセン共重合体、HDPEーata-ポリプロピレンーLLDPE、HDPEーata-ポリプロピレンーエチレン・プロピレン共重合体、HDPEーata-ポリプロピレンーエチレン・ブテン共重合体、HDPEーata-ポリプロピレンーエチレン・ヘキセン共重合体、HDPEーata-ポリプロピレンーエチレン・オクテン共重合体、HDPEーata-ポリプロピレンーsyn-ポリプロピ

レン、HDPE-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-LLDPE、HDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン、HDPE-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、HDPE-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-LLDPE、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、HDPE-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-LLDPE、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、HD

PE-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、  
LLDPE-ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-ポリエチレン-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、LLDPE-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、LLDPE-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-HDPE-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-HDPE-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-HDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-HDPE-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-HDPE-ata-ポリプロピレン、LLDPE-HDPE-syn-ポリプロピレン、LLDPE-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共

重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン、LLDPE-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、

LLDPE-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン、LLDPE-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、LLDPE-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-エチレン・オクテ

ン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エ



チレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・  
オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン  
共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-エチレ  
ン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重  
合体-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、  
エチレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレ  
ン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オク  
テン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重  
合体-エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレ  
ン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピ  
レン、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-プ  
ロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-エチレン・  
オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテ  
ン共重合体-ata-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体、エ  
チレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン  
共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン-syn-ポ  
リプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン-ブ  
ロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプ  
ロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合  
体-syn-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・  
ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、  
エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレ  
ン、エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・  
ブテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン-

プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、

エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-HDPE-プロピ

レン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・

ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-ポリエチレン-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・

ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-HDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-HDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-LLDPE-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-LLDPE-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・

オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-ata-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-ポリエチレン-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-HDPE-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、

ata-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、ata-ポリプロピレン-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-syn-ポリプロピレン、ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、

syn-ポリプロピレン-ポリエチレン-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、

syn-ポリプロピレン-HDPE-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-LLDPE-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体、syn-ポリプロピレン-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-プロピレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ブテン共重合体、

プロピレン・ブテン共重合体-ポリエチレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-HDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-LLDPE-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・プロピレン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブ



テン共重合体-エチレン・ブテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・ヘキセン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-エチレン・オクテン共重合体-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-ata-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体-syn-ポリプロピレン-プロピレン・ヘキセン共重合体。

このようなブロック共重合体のなかではポリエチレン-ポリプロピレン、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-ポリプロピレン、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-LLDPE、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体、ポリエチレン-エチレン・ブテン共重合体-LLDPE、ポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン-LLDPE-HDPE、ポリエチレン-LLDPEが特に好ましい。

なお、本発明のオレフィンブロック共重合体は、以上のような構造を有していれば、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに以上の構造以外の構造を有する部分と結合していてもよい。また本発明の重合体はグラフト変性などされていてもよい。

このようなオレフィンブロック共重合体は、フィルム、シート、ブロー成形品などの各種成形材、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。なおこれらの重合体の用途については後述する。

上記のようなオレフィンブロック共重合体の製造方法については後

述する。

本発明に係るオレフィンブロック共重合体は、主鎖の末端に官能基を有していてもよい。この官能基としては前述のものが挙げられる。

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィンブロック共重合体は、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。なお用途の詳細については後述する。

また上記のような本発明に係る主鎖の末端に官能基を有するオレフィンブロック共重合体の製造方法については後述する。

次に、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、下記遷移金属化合物（A）からなるオレフィン重合用触媒、

好ましくは、

（A）下記遷移金属化合物と、

（B）（B-1）有機金属化合物、

（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および

（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒が用いられる。

まず、本発明で用いられるオレフィン重合触媒を形成する各成分について説明する。

#### （A）遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物（A）は、下記一般式（I）で表され、Xをnプロピル基に置換したカチオン錯体を密度汎関数法に

よって求めた $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子（Z）と $\beta$ 位の水素との距離（r 値）が3.0 Å以下かつ静電エネルギーが $-10 \text{ kJ/mol}$ 以下であることを特徴とする化合物である。

ここで、密度汎関数法とは、プログラム ADF2000.01（開発元：SCM社（オランダ）入手方法：SCM社とライセンス契約を結んだ後、SCM社ホームページ（<http://www.scm.com>）からダウンロード）を使用しBLYP法を用いた計算を指す。基底関数としてはSlater型軌道であり、構造に関しては、中心金属にはTriple zeta型、その他の原子にはDouble zeta型を用いる。但し、静電エネルギー評価時には、その他の原子に、Double zeta型に分極関数を加えたものを用いる。この基底関数は、構造計算で得られた最適構造での1点計算にも用いる。また、構造計算以外では、パウリの相対論的ポテンシャルの補正を行なう。静電エネルギーとは、 $\beta$ 位の水素と最近接ヘテロ原子間の静電エネルギーを指す。より具体的には、これら2原子に対して、錯体計算で得られた電荷を割り当てて求めた電子状態に基づく原子間静電相互作用である。ここでの電荷とは、錯体計算（構造計算後、求めた $\beta$ -アゴスティック最適構造での1点計算）で得られた、これら2原子のs、p、d軌道の各電子ポピュレーションである。



一般式（I）中、Mは周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくは第4～5族から選ばれる遷移金属原子であり、より好ましくは4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジル

コニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはチタンである。

mは1～6の整数を示す。

Lは中心金属Mに配位する配位子であって、中心金属Mとの結合を持たないヘテロ原子(Z)を少なくとも1種有する有機または無機配位子である。

具体的な配位子骨格として、シクロペンタジエニル骨格、アセチルアセトナート骨格、フェノキシ骨格、アミド骨格、イミド骨格や後述の一般式(II-a)、(II-b)または(III)で表される遷移金属化合物を形成する配位子骨格が挙げられる。

ここで一般式(II-a)で表される配位子骨格とは、後述の一般式(II-a)において $R^1$ が炭化水素基であり、 $R^3$ および $R^4$ のいずれかに後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有する配位子骨格、すなわち $R^1$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうち少なくとも1つが後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有するものである場合も含む。

また一般式(II-b)で表される配位子骨格とは、後述の一般式(I I-b)において $R^1$ が炭化水素基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ のいずれかに後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有する配位子骨格、すなわち $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ のうち少なくとも1つが後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有するものである場合も含む。

また一般式(III)で表される配位子骨格とは、後述の一般式(II I)において $R^{10}$ が炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ のいずれかに後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有する配位子骨格、すなわち $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ のうち少な

くとも1つが後述のヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有するものである場合も含む。

ここでヘテロ原子とは炭素原子および水素原子以外の非金属原子であり、具体的にはハロゲン、窒素、酸素、リン、イオウ、セレン原子などが挙げられる。

$n$  は  $M$  の価数を満たす数である。

$X$  は酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、 $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

また  $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30 のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数 1 ～ 20

の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

酸素含有基は、例えば基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

イオウ含有基は、例えば基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基としては、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

ホウ素含有基は、例えば基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられる。

アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられる。

リン含有基は、例えば基中にリン原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなど

のホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ などのフッ素含有基、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{SbCl}_6$ などの塩素含有基、 $\text{IO}_4$ などのヨウ素含有基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含イオウ化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

ケイ素含有基は、例えば基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

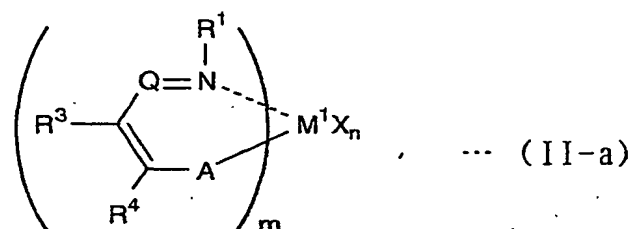
ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに



置換した基が挙げられる。

また本発明で用いられる遷移金属触媒（A）としては下記式（II-a）または（II-b）で表されるものも挙げられる。



（なお、 $\text{N} \cdots \cdots \text{M}^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。）

一般式（II-a）中、 $\text{M}^1$  は周期表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくは 4 ～ 5 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、より好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

Q は窒素原子または置換基  $\text{R}^2$  を有する炭素原子（ $-\text{C}(\text{R}^2)-$ ）を示す。

A は酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基  $\text{R}^5$  を有する窒素原子（ $-\text{N}(\text{R}^5)-$ ）を示す。

$\text{R}^1$  は少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を少なくとも 1 個有する炭化水素基である。ヘテロ原子としては、ハロゲン、窒素、酸素、リン、イオウ、セレン原子などが挙げられる。ヘテロ原子含有基は炭素原子および水素原子以外の非金属原子を含む基であり、具体的には酸素含有基、窒素含有基、イオウ

含有基、リン含有基、ハロゲン原子含有基、ヘテロ環式化合物残基などが挙げられる。酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基およびヘテロ環式化合物残基としては、前記一般式 (I) 中の X と同様のものが挙げられる。ハロゲン含有基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ~ 30 のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などの炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基の少なくとも 1 つの水素がハロゲンに置換した基が挙げられ、具体的には例えばトリフルオロメチル、パーフルオロエチル、ペンタフルオロフェニル、パーフルオロヘキシル、トリクロロメチル、パークロロエチル、ペンタクロロフェニル、パークロロヘキシルなどが挙げられる。

R<sup>1</sup> としては、炭素原子数 1 ~ 30 のハロゲン原子含有炭化水素基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 30 のフッ素含有炭化水素基が特に好ましい。

R<sup>1</sup> として具体的には、

トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、

1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。 $R^2 \sim R^5$  は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

$R^2 \sim R^5$  が示すホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン原子、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基としては、上記一般式 (I) 中の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

また  $R^2 \sim R^5$  が示すハロゲン含有基としては、上記一般式 (II-a) の  $R^1$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数 1 ~ 30 のものが挙げられ。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数 2 ~ 30、好ましくは 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数 2 ~ 30、好ましくは 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数 3 ~ 30、好ましくは 3 ~ 20 の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数 5 ~ 30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、

例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  の炭化水素置換シリル基としては、例えば炭素原子数の合計が 1 ～ 30 の基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

$R^2 \sim R^5$  が示す酸素含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示す窒素含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示すイオウ含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

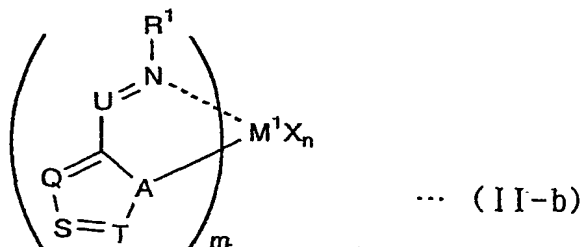
$R^2 \sim R^5$  としては水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、ハロゲン含有基であることがより好ましい。

$R^2 \sim R^5$  が示すハロゲン原子およびハロゲン含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

$n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には 2 ～ 4 の整数であり、好ましくは 2 である。

$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) 中の  $X$  と同様の原子または基が挙げられる。

なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なっているいてもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。



(なお、 $N \cdots M^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式 (II-b) 中、 $M^1$  は周期表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくは 4 ～ 5 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、より好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

$m$  は、1 ～ 5 の整数、好ましくは 2 ～ 4 を示し、より好ましくは 2

である。

Aは窒素原子またはリン原子を示し、

Uは置換基 $R^6$ を有する炭素原子( $-C(R^6)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Qは置換基 $R^7$ を有する炭素原子( $-C(R^7)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Sは置換基 $R^8$ を有する炭素原子( $-C(R^8)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Tは置換基 $R^9$ を有する炭素原子( $=C(R^9)-$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

$R^1$ は、1個以上のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を1個以上有する炭化水素基を示し、具体的には上記一般式(II-b)中の $R^1$ と同義である。

$R^6 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には炭化水素基、炭化水素置換シリル基としては上記一般式(II-a)中の $R^2 \sim R^5$ と同様の基が挙げられ、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、上記一般式(I)中のXと同様の基が挙げられる。

$R^6 \sim R^9$ としては水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素

置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、ハロゲン含有基であることがより好ましい。

$R^6 \sim R^9$  は、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $m$  が2以上のときは $R^1$  同士、 $R^6$  同士、 $R^7$  同士、 $R^8$  同士、 $R^9$  同士は互いに同一でも異なってもよく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$  のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$  のうち1個の基とが連結されていてもよい。

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数である。

$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) の $X$ と同様の原子または基が挙げられる。

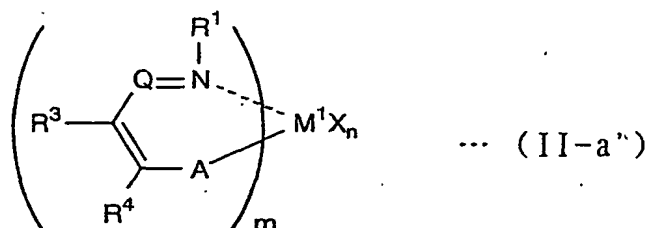
なお、 $n$  が2以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

なお一般式 (II-a) または (II-b) で表される遷移金属化合物 (A) としては、上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と同様に中心金属 $M$ と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と $\beta$ 位の水素との距離が $3.0 \text{ \AA}$ 以下かつ静電エネルギーが $-10 \text{ kJ/mol}$ 以下であることが好ましい。

また本発明で用いられる遷移金属触媒 (A) としては、上記一般式 (II-a) または (II-b) で表される遷移金属化合物のうちでも、



下記式 (II-a') または (II-b') で表され、 $R^1$  が下記の構造のものも挙げられる。



(なお、 $N \cdots M^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式 (II-a') 中、 $M^1$  は周期表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくは 4 ～ 5 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、より好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

Q は窒素原子または置換基  $R^2$  を有する炭素原子 ( $-C(R^2)-$ ) を示す。

A は酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基  $R^5$  を有する窒素原子 ( $-N(R^5)-$ ) を示す。

$R^1$  は、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するフェニル基およびそれ以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基を示し、 $R^1$  がフェニル基の場合、窒素原子に結合した炭素原子を 1 位としたときに、2 位および 6 位の少なくとも 1 箇所にヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる 1 種以上の置換基を有しているか、または、3 位、4 位および 5 位に

フッ素原子を除くヘテロ原子、炭素原子を1個およびフッ素原子を2個以内含有するフッ素含有基、炭素原子を2個以上含有するフッ素含有基、フッ素原子を除くヘテロ原子を有するヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、フェニル基以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基の場合は、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有していることが好ましい。

$R^1$  が示すヘテロ原子およびヘテロ原子含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

さらに上記一般式 (II-a') で表される遷移金属化合物は、 $R^1$  が窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にフッ素原子もしくはフッ素原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位に1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基、フッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、フッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂肪族炭化水素基およびフッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基であることが好ましい。このような遷移金属化合物は、活性と生成重合体の分子量の点で好ましい。

$R^1$  として具体的には、

トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

好ましくは、 $R^1$  が炭素原子数 3 ~ 30 のフッ素含有脂肪族炭化水素基であり、具体的には 1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘ

キシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシルなどが挙げられる。またはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどのフッ素および/またはフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基が挙げられる。

上記例示のうち  $R^1$  として特に好ましくは、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、1H, 1H-パーフルオロオクチルである。

$R^2 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマ

ニウム含有基またはスズ含有基を示す。 $R^2 \sim R^5$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

$R^2 \sim R^5$ が示すホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン原子、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基としては、上記一般式(I)中のXで例示したものと同様のものが挙げられる。

また $R^2 \sim R^5$ が示すハロゲン含有基としては、上記一般式(II-a)の $R^1$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$ が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1~30のものが挙げられ。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5~30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが

挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  の炭化水素置換シリル基としては、例えば炭素原子数の合計が 1 ～ 30 の基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

$R^2 \sim R^5$  が示す酸素含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示す窒素含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示すイオウ含有基としては、上記一般式 (I) の X で例示したものと同様のものが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  が示すハロゲン原子およびハロゲン含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

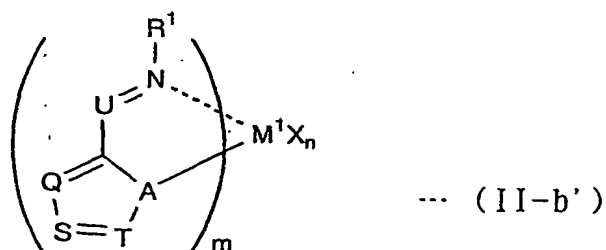
$R^2 \sim R^5$  としては水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含

有基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、ハロゲン含有基であることがより好ましい。

$n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には 2 ～ 4 の整数であり、好ましくは 2 である。

$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) 中の  $X$  と同様の原子または基が挙げられる。

なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。



(なお、 $N \cdots M^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式 (II-b') 中、 $M^1$  は周期表第 3 ～ 11 族、好ましくは周期表第 4 ～ 5 族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

mは、1～5の整数、好ましくは2～4を示し、より好ましくは2である。

Aは窒素原子またはリン原子を示し、

Uは置換基 $R^6$ を有する炭素原子( $-C(R^6)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Qは置換基 $R^7$ を有する炭素原子( $-C(R^7)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Sは置換基 $R^8$ を有する炭素原子( $-C(R^8)=$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

Tは置換基 $R^9$ を有する炭素原子( $=C(R^9)-$ )、窒素原子またはリン原子を示し、

$R^1$ は、1個以上のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を1個以上有する炭化水素基を示し、具体的には上記一般式(II-a')中の $R^1$ と同義である。

$R^6 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には炭化水素基、炭化水素置換シリル基としては上記一般式(II-a)中の $R^2 \sim R^5$ と同様の基が挙げられ、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、上記一般式(I)中のXと同様の基が挙げられる。



$R^6 \sim R^9$  としては水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基であることが好ましく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基であることがより好ましい。

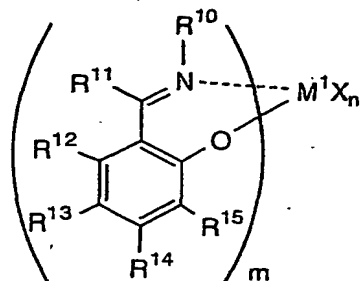
$R^6 \sim R^9$  は、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $m$  が2以上のときは $R^1$  同士、 $R^6$  同士、 $R^7$  同士、 $R^8$  同士、 $R^9$  同士は互いに同一でも異なってもよく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$  のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$  のうち1個の基とが連結されていてもよい。

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数である。

$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) の $X$ と同様の原子または基が挙げられる。

なお、 $n$  が2以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

さらに本発明で用いられる遷移金属触媒 (A) としては、式中の $X$  の1つを  $n$ -プロピル基に置換したカチオン錯体について密度汎関数法によって求めた $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と $\beta$ 位の水素との距離が $3.0 \text{ \AA}$ 以下かつ静電エネルギーが $-10 \text{ kJ/mol}$ 以下であり、下記式 (II) で表されるのものも挙げられる。



... (III).

(なお、 $N \cdots M^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式 (III) 中、 $M^1$  は周期表第 4～5 族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

$m$  は、1 または 2 を示し、好ましくは 2 である。

$R^{10}$  は少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を少なくとも 1 個有する炭化水素基である。ヘテロ原子としては、ハロゲン、窒素、酸素、リン、イオウ、セレン原子などが挙げられる。ヘテロ原子含有基は炭素原子および水素原子以外の非金属原子を含む基であり、具体的には酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン原子含有基、ヘテロ環式化合物残基などが挙げられる。酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基およびヘテロ環式化合物残基としては、前記一般式 (I) 中の  $X$  と同様のものが挙げられる。ハロゲン含有基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボル

ニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などの炭素原子数1～30、好ましくは炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも1つの水素がハロゲンに置換した基が挙げられ、具体的には例えばトリフルオロメチル、パーフルオロエチル、ペンタフルオロフェニル、パーフルオロヘキシル、トリクロロメチル、パークロロエチル、ペンタクロロフェニル、パークロロヘキシルなどが挙げられる。

R<sup>10</sup>としては炭素原子数1～30のハロゲン原子含有炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基が特に好ましい。

R<sup>10</sup>として具体的には、

トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニ

ル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

$R^{11} \sim R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には上記一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同様の原子または基を示す。

$R^{15}$  は、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、具体的には上記一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同様の基を示す。

$R^{15}$  が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数 1 ~ 30 のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、

シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられ、より好ましくは、tert-ブチル基である。

$R^{15}$  が示す炭化水素置換シリル基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同じものが挙げられる。

$R^{15}$  が示すヘテロ原子およびヘテロ原子含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

また、 $R^{10}$  および  $R^{11} \sim R^{15}$  は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

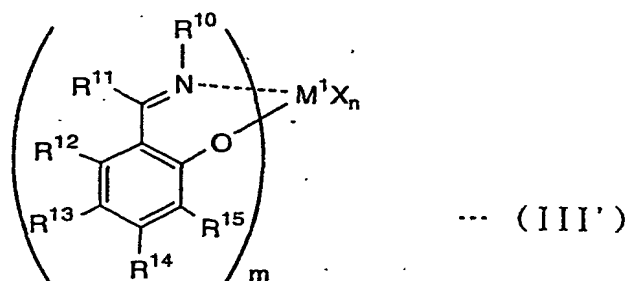
$n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) の  $X$  と同様の原子または基が挙げられる。

なお、 $n$  が2以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一

でも異なっているとしてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

さらに本発明で用いられる遷移金属触媒 (A) としては下記式 (II I) で表され、 $R^{10}$  が下記の構造のものも挙げられる。



(なお、 $N \cdots M^1$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

式中、 $M^1$ 、 $m$ 、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $n$  および  $X$  は、それぞれ上記一般式 (III) 中の  $M^1$ 、 $m$ 、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $n$  および  $X$  と同義である。

$R^{10}$  は、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するフェニル基およびそれ以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基を示し、 $R^{10}$  がフェニル基の場合、窒素原子に結合した炭素原子を 1 位としたときに、2 位および 6 位の少なくとも 1 箇所にヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる 1 種以上の置換基を有しているか、または、3 位、4 位および 5 位にフッ素原子を除くヘテロ原子、炭素原子を 1 個およびフッ素原子を 2 個以内含有するフッ素含有基、炭素原子を 2 個以上含有するフッ素含有基、フッ素原子を除くヘテロ原子を有するヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有しており、フェニル基以外の芳香

族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基の場合は、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有している。

ヘテロ原子およびヘテロ原子含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

さらに上記一般式 (III) で表される遷移金属化合物は、 $R^{10}$  が窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にフッ素原子もしくはフッ素原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位に1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基、フッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、フッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂肪族炭化水素基およびフッ素原子、フッ素原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基であることが好ましい。このような遷移金属化合物は、活性と生成重合体の分子量の点で好ましい。

なおヘテロ原子またはヘテロ原子含有基を有する置換基の置換位置に関しては、 $R^{10}$  が芳香族の場合には、窒素原子に結合した  $R^{10}$  中の炭素原子に隣接する炭素原子（ベータ位の炭素原子）にあることが好ましく、 $R^{10}$  が脂肪族の場合には、隣接位またはさらにその隣接位（ベータ位またはガンマ位）にあることが好ましい。

ヘテロ原子およびヘテロ原子含有基については前述のものが挙げられる。特にヘテロ原子としてはフッ素が好ましく、ヘテロ原子含有基はフッ素含有基が好ましい。

R<sup>10</sup>として具体的には、

トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルな



どが挙げられる。

好ましくは、 $R^{10}$  が炭素原子数 3 ～ 30 のフッ素含有脂肪族炭化水素基であり、具体的には 1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、またはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル) ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル) フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル) フェニル、トリス(トリフルオロメチル) フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル) フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル) フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル) フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル) フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル) テトラフルオロフェニルなどのフッ素および/またはフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基が挙げられる。

より好ましくは、 $R^{10}$  はフッ素置換の炭素原子数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、炭素原子数 2 以上のフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数 8 ～ 30 の芳香族炭化水素基またはフッ素およびフッ素含有炭化水素基で置換された炭素原子数 7 ～ 30 の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフ

ルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、  
(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

上記例示のうち  $R^{10}$  として特に好ましくは、2-フルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチル 2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、1H,1H-パーフルオロオクチル基である。

なおフッ素の置換位置に関しては、 $R^{10}$  が芳香族の場合には、窒素原子に結合した  $R^{10}$  中の炭素原子に隣接する炭素原子(ベータ位の炭素原子)に有ることが好ましく、 $R^{10}$  が脂肪族の場合には、隣接位またはさらにその隣接位(ベータ位またはガンマ位)にあることが好ましい。

$R^{11} \sim R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には上記

一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同様の原子または基を示す。

$R^{15}$  は、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、具体的には上記一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同様の基を示す。

$R^{15}$  が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数 1 ～ 30 のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30、好ましくは 3 ～ 20 の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ピフェニリル、トリフェニリル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が 6 ～ 30、好ましくは 6 ～ 20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数が 6 ～ 30、好ましくは 6 ～ 20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられ、より好ましくは、*tert*-ブチル基である。

$R^{15}$  が示す炭化水素置換シリル基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^2 \sim R^5$  と同じものが挙げられる。

$R^{15}$  が示すハロゲン原子およびハロゲン含有基としては、上記一般式 (II-a) 中の  $R^1$  と同様のものが挙げられる。

また、 $R^{10}$  および  $R^{11} \sim R^{15}$  は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していて

もよい。

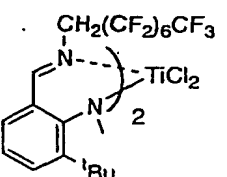
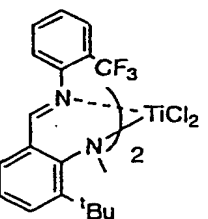
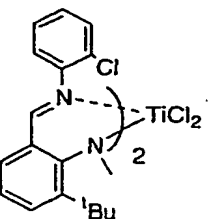
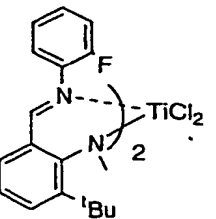
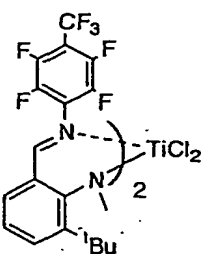
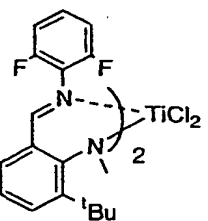
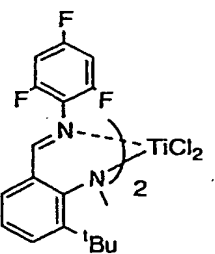
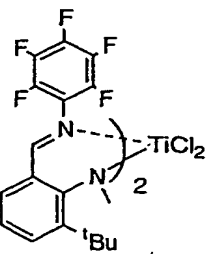
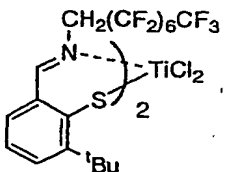
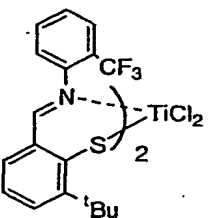
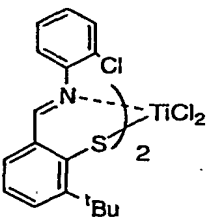
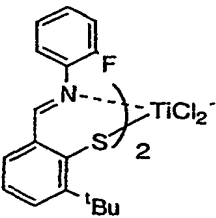
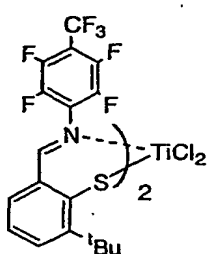
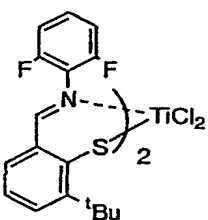
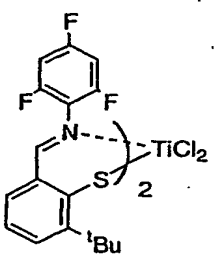
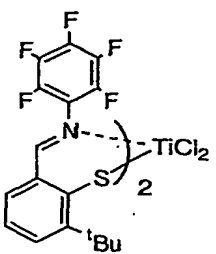
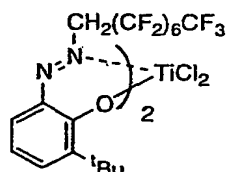
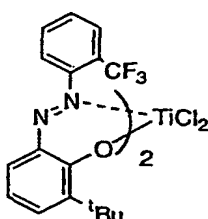
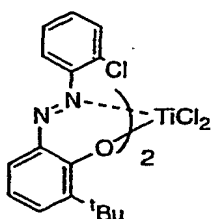
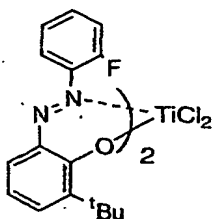
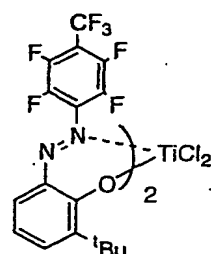
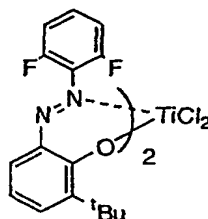
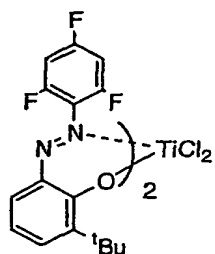
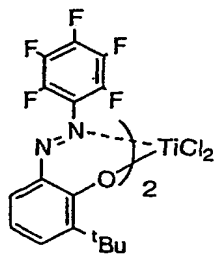
$n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には 2 ~ 4 の整数であり、好ましくは 2 である。

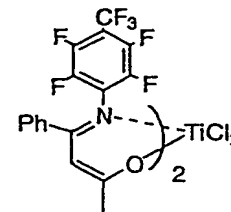
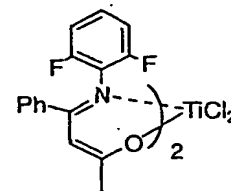
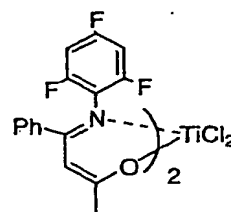
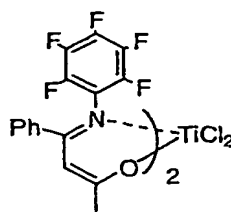
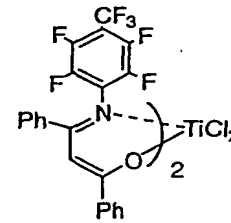
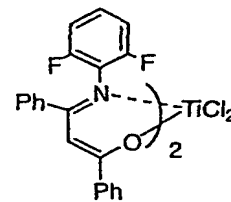
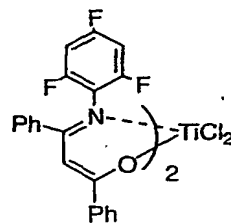
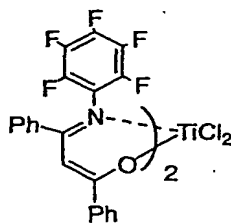
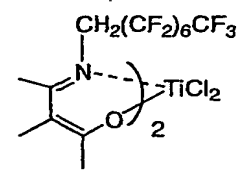
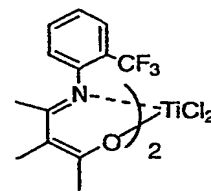
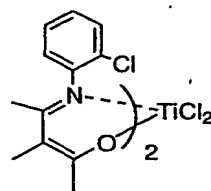
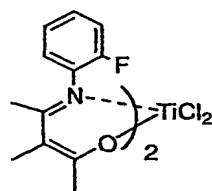
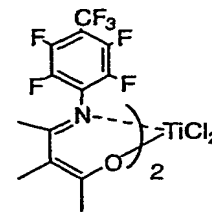
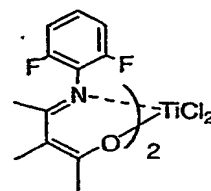
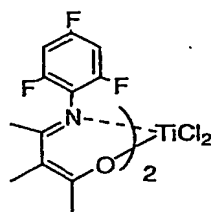
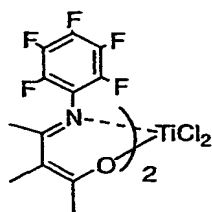
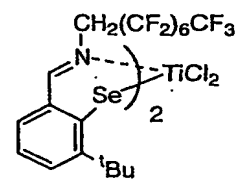
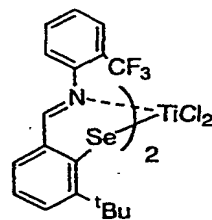
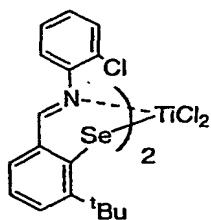
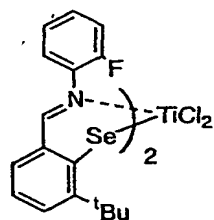
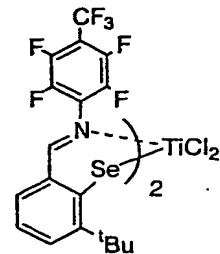
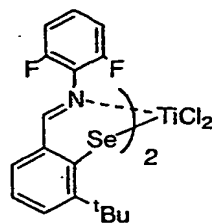
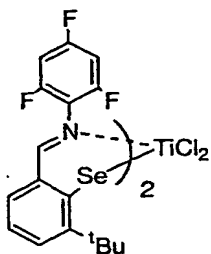
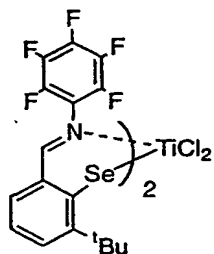
$X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式 (I) の  $X$  と同様の原子または基が挙げられる。

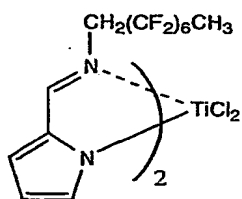
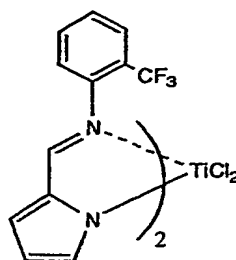
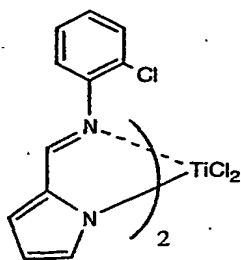
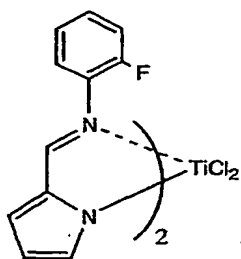
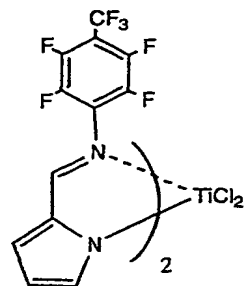
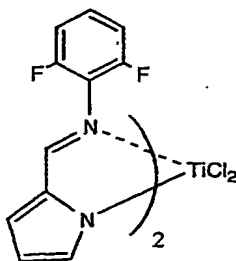
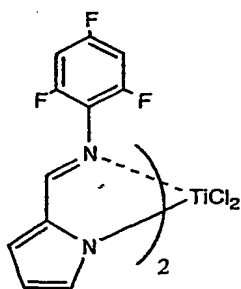
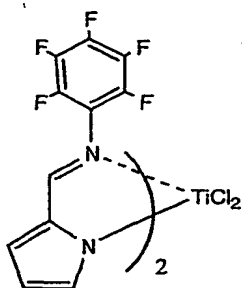
なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

上記一般式 (II-a')、(II-b') または (III') で表される遷移金属化合物は、式中の  $X$  の 1 つを  $n$ -プロピル基に置換したカチオン錯体について密度汎関数法によって求めた  $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属  $M$  と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と  $\beta$  位の水素との距離が 3.0 Å 以下かつ静電エネルギーが  $-10 \text{ kJ/mol}$  以下であることが好ましい。

以下に、上記一般式 (I)、(II-a)、(II-b)、(II-a')、(II-b')、(III) または (III') で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

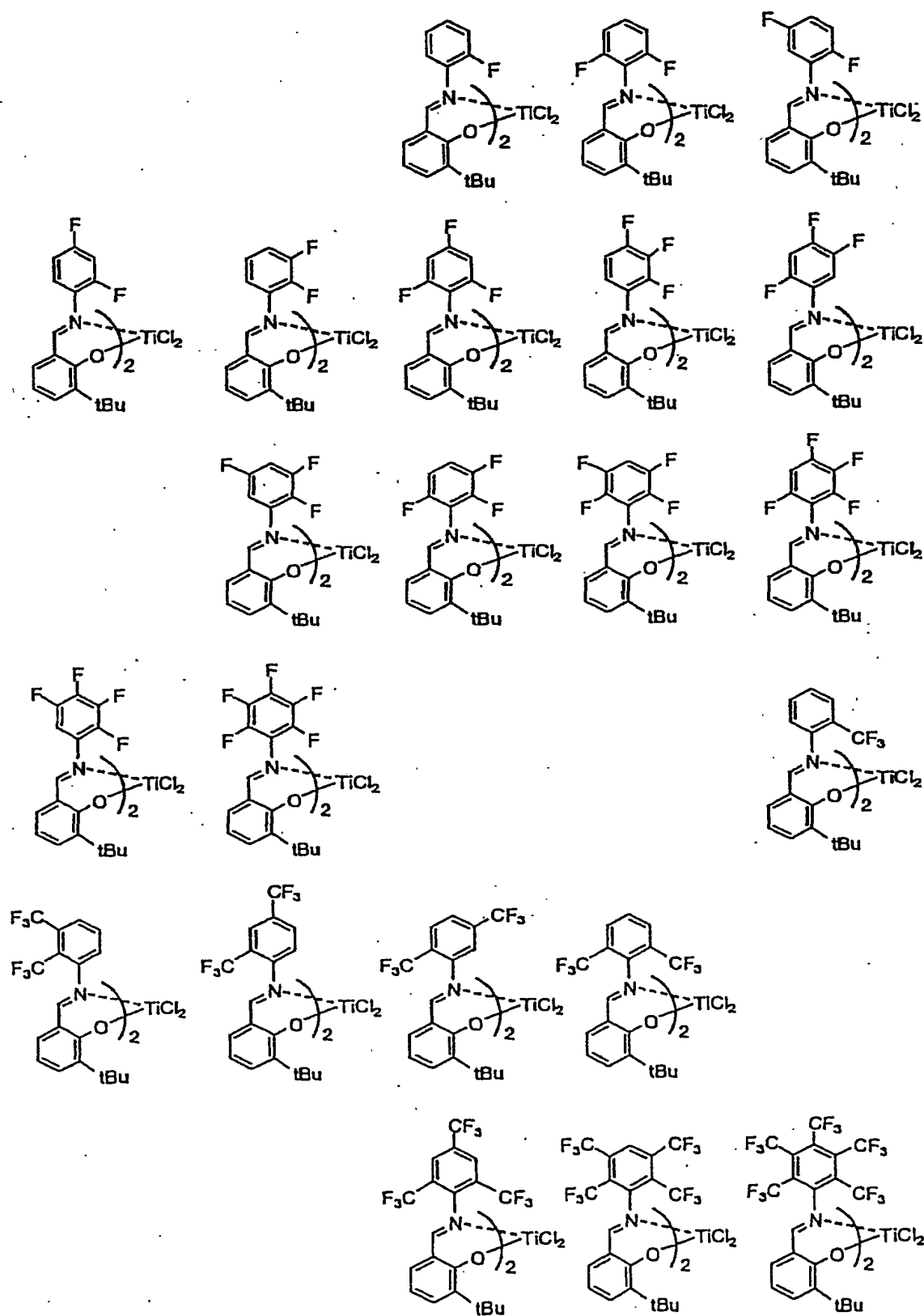


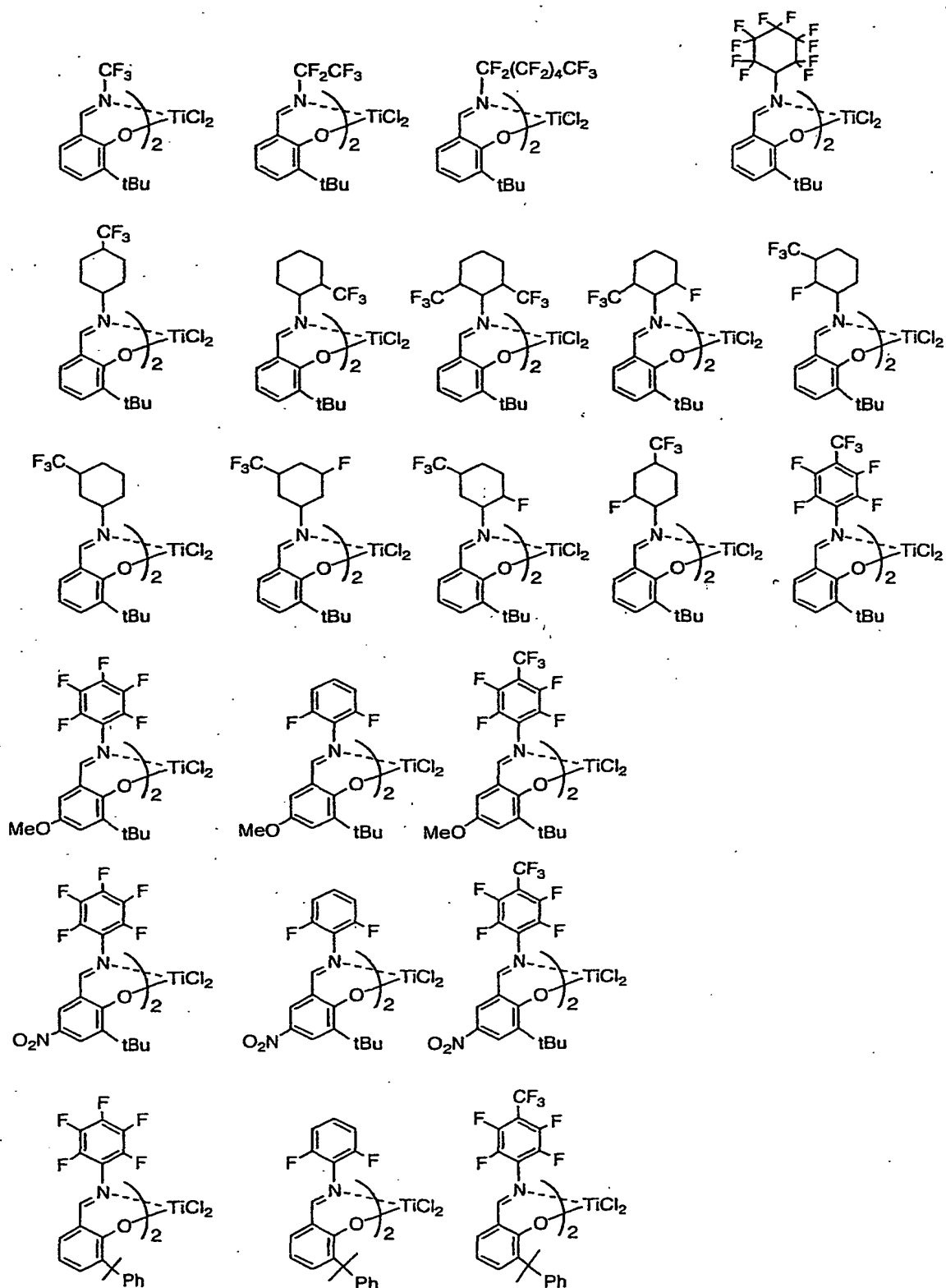


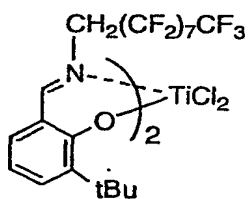
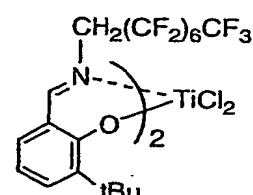
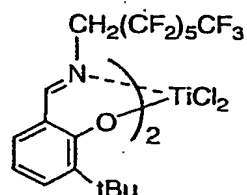
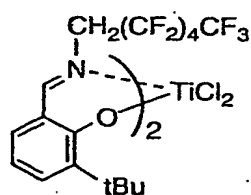
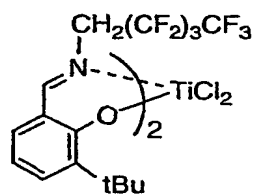
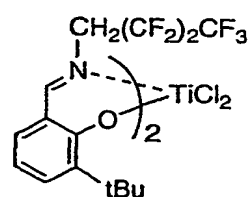
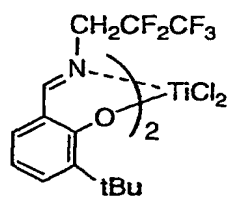
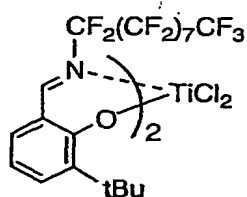
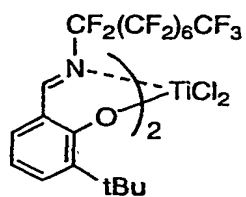
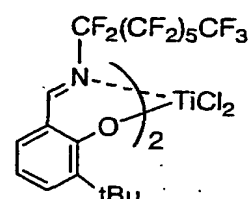
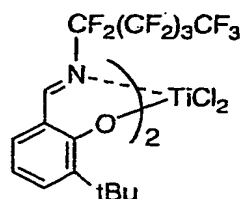
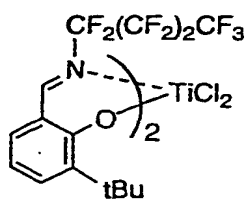
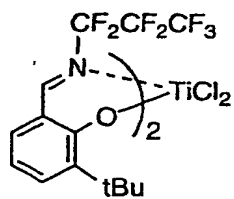












なお、上記例示中、Buはブチル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような遷移金属化合物(A)の製造方法は、特に限定されることなく、例えば上記一般式(III)で表される遷移金属化合物は、該遷移金属化合物を合成したときに配位子となる化合物(配位子前駆体)と、 $M^1X_k$  (MおよびXは、上記一般式(III)中の $M^1$ およびXと同義であり、kは $M^1$ の原子価を満たす数である。)で表される遷移金属 $M^1$ 含有化合物とを反応させることで合成することができる。

配位子前駆体は、サリチルアルデヒド類化合物と、式 $R^{10}-NH_2$  ( $R^{10}$ は前記と同義である。)で表される第1級アミン類化合物、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物とを反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかでもメタノール、エタノールなどのアルコール溶媒、またはトルエンなどの炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~100時間攪拌すると、対応する配位子前駆体を得られる。配位子前駆体を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸などの酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

次に、こうして得られた配位子前駆体と、遷移金属 $M^1$ 含有化合物

と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物などの金属化合物と低温下で混合し、 $-78^{\circ}\text{C}$ から室温、または還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）などの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウムなどのリチウム塩、水素化ナトリウムなどのナトリウム塩などの金属塩や、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基が好ましい。

また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子前駆体と遷移金属 $M^1$ 含有化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

さらに、合成した遷移金属化合物中の金属 $M^1$ を、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^{10}$ 、 $R^{11}\sim R^{15}$ の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

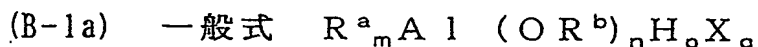
また、遷移金属化合物を単離せず、配位子前駆体と遷移金属 $M$ 含有化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

なお、これらの錯体の一般的な製法は、EP 1 0 0 8 5 9 5 A 2にも記載されている。

以上のような遷移金属化合物（A）は、1種単独または2種以上組み合わせられて用いられる。

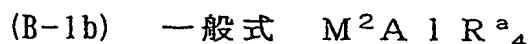
(B-1) 有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第 1、2 族および第 13 族の有機金属化合物が用いられる。



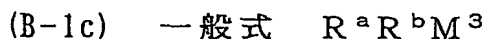
(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 $M^2$  は  $Li$ 、 $Na$  または  $K$  を示し、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示す。)

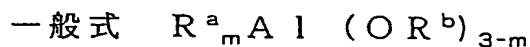
で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 $M^3$  は  $Mg$  である。)

で表される化合物。

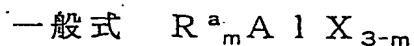
前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好

ましくは  $1.5 \leq m \leq 3$  の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が  $1 \sim 15$ 、好ましくは  $1 \sim 4$  の炭化水素基を示し、

$X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)

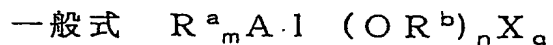
で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が  $1 \sim 15$ 、好ましくは  $1 \sim 4$  の炭化水素基を示し、

$m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が  $1 \sim 15$ 、好ましくは  $1 \sim 4$  の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ  $n$ -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ  $n$ -アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ト

リ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は正の数であり、 $z \geq 2x$  である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2,6-



ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド;

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド;

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド;

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム;

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド;

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム;

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げ

られる。

また (B-1a) に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。

このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$  などが挙げられる。

前記 (B-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などが挙げられる。

またその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

(B-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (B-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせられて用いられる。

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で必要に応じて用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物

として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

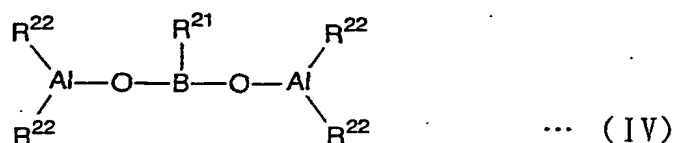
これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また上記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

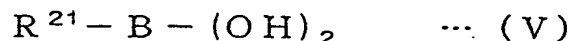
有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (IV) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。



式中、 $\text{R}^{21}$  は炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示す。

$\text{R}^{22}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示す。

前記一般式 (II) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 $\text{R}^{21}$  は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^\circ\text{C}$  ～ 室温の温度で 1 分 ～ 24 時間反応させることにより製造できる。

前記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物

として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

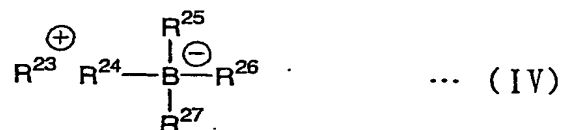
#### (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で必要に応じて用いられる遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロ

ン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、例えば下記一般式（VI）で表される化合物が挙げられる。



式中、 $\text{R}^{23}$  としては、 $\text{H}^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$\text{R}^{24} \sim \text{R}^{27}$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウム

カチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

$R^{23}$  としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテ

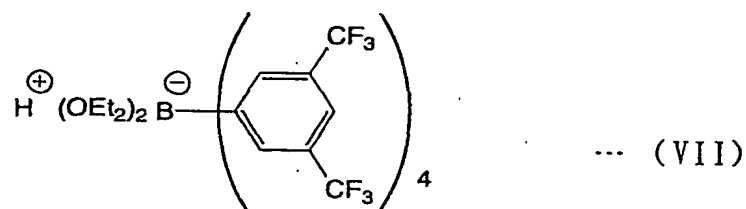


トラ（*o*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

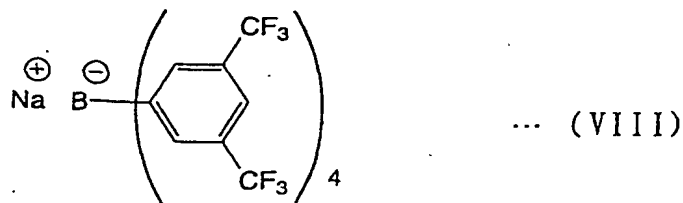
N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えば N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）または（VIII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。



（式中、Et はエチル基を示す。）



ボラン化合物として具体的には、例えば

トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが

挙げられる。

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとの塩、トリフェニルエチル塩などとの有機塩が使用できるが、この限りではない。

上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上述した遷移金属化合物(A)をオレフィン重合用触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィンに対して非常に高い重合活性を示す。

本発明では、前記一般式(I)、(II-a)、(II-b)または(II

I) のいずれかで表される遷移金属化合物 (A) を単独でオレフィン重合触媒として用いてもよいし、

(A) 遷移金属化合物と、

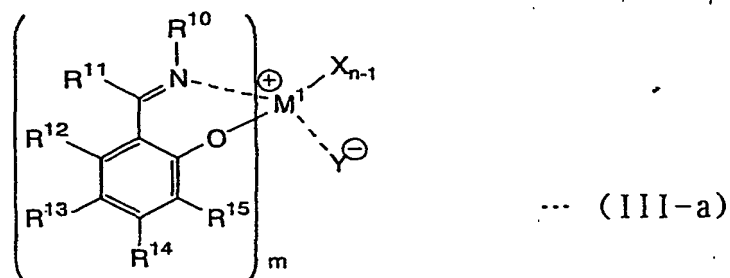
(B) (B-1) 有機金属化合物

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とをオレフィン重合触媒として用いてもよい。

遷移金属化合物 (A) と、成分 (B) とを併用した場合、遷移金属化合物 (A) が一般式 (III) で表される場合は、重合系内において下記一般式 (III-a) で表される化合物を形成する。



式中、R<sup>10</sup>～R<sup>15</sup>、M<sup>1</sup>、m、n および X は、それぞれ上記一般式 (III) 中の R<sup>10</sup>～R<sup>15</sup>、M<sup>1</sup>、m、n および X と同義であり、Y はいわゆる弱配位性のアニオンを示す。

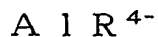
上記一般式 (III-a) において金属 M と Y の結合は共有結合していてもよいし、イオン結合していてもよい。

Y の例としては、

Chemical Review 誌 88 巻 1405 ページ (1988 年)、

Chemical Review 誌 93 巻 927 ページ (1993 年) 、

WO 98 / 30612 号 6 ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には



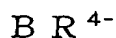
(R は、互いに同一でも異なってもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を含む置換基が置換した基を示す。)



(R は、互いに同一でも異なってもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)

または  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_5^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネートなどが挙げられる。

また、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機金属化合物 (B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) およびイオン化イオン性化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (B) (以下「成分 (B)」ということがある。) とともに、さらに必要に応じて下記担体 (C) および／または後述するような有機化合物 (D) を含むことができる。

#### (C) 担体

本発明で必要に応じて用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および／または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、

$\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ などが用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってこれらを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$

型、 $CdI_2$  型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイト石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  以上のものが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$  のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径  $20 \sim 3 \times 10^4 \text{ \AA}$  の範囲について測定される。

半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の  $Al$ 、



Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよ

く、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、または加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

#### （D）有機化合物成分

本発明において（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩などが挙げられる。

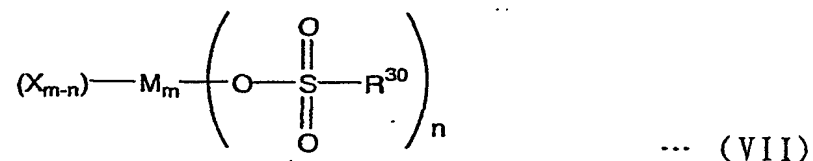
アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $\text{R}^{28}-\text{OH}$ で表されるものが使用され、ここで、 $\text{R}^{28}$ は炭素原子数 $1 \sim 50$ の炭化水素基または炭素原子数 $1 \sim 50$ のハロゲン化炭化水素基を示す。

アルコール類としては、 $\text{R}^{28}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha, \alpha'$ -位が炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素で置換されたものが好ましい。

カルボン酸としては、通常、 $R^{29}-COOH$ で表されるものが使用される。 $R^{29}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式(IV)で表されるものが使用される。



式中、Mは周期表第1～14族の元素である。

$R^{30}$ は水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

図1に、本発明で用いられることのあるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 遷移金属化合物(A)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 遷移金属化合物(A)および成分(B)を任意の順序で重合器

に添加する方法。

(3) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 遷移金属化合物 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

上記 (2) ~ (5) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (B) が担持されている上記 (4) (5) の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

また、上記の成分 (C) に遷移金属化合物 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に遷移金属化合物 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンを重合または共重合することによりポリマーを得る。炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的に

は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンを重合するに際して、遷移金属化合物 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-12}$  ～ 1 モル、好ましくは  $10^{-10}$  ～  $10^{-2}$  モルになるような量で用いられる。

成分 (B-1) が用いられる場合は、成分 (B-1) と、遷移金属化合物 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-1)/M] が、通常 0.01 ～ 100,000、好ましくは 0.05 ～ 50,000 となるような量で用いられる。成分 (B-2) が用いられる場合は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-2)/M] が、通常 10 ～ 500000、好ましくは 20 ～ 100,000 となるような量で用いられる。成分 (B-3) が用いられる場合は、成分 (B-3) と、遷移金属化合物 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-3)/M] が、通常 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 5 となるような量で用いられる。

成分 (D) が用いられる場合は、成分 (B) が成分 (B-1) の場合には、モル比 [(D)/(B-1)] が通常 0.01 ～ 10、好ましくは 0.1 ～ 5 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モ

ル比〔(D) / (B-2)〕が通常0.001~2、好ましくは0.005~1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合には、モル比〔(D) / (B-3)〕が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-40~+200℃、好ましくは0~+100℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、モノマー/触媒比や重合時間を制御することによって調節することができる。

本発明の製造方法により、オレフィン重合体、例えば上述したような数平均分子量が500以上、好ましくは500~10,000,000、より好ましくは1,000~5,000,000の範囲にあり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.5以下、好ましくは1.3以下であるオレフィン重合体を得られる。

本発明の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く分子量分布の狭いオレフィン重合体または精密に構造の制御されたオレフィン系テープードポリマー、オレフィン系ブロック共重合体を高い重合温度で得ることができる。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記のようにして得られたポリマーと官能基含有化合物とを接触させて、上述したような末端に官能基を有するオレフィン重合体を製造する。なお、

官能基含有化合物には官能基へと変換できる化合物も含まれる。

ここで官能基含有化合物または官能基へと変換できる化合物としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、リン含有基、金属原子含有基などの官能基を有する化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ビニル化合物、ヨウ素、塩素、臭素、二酸化炭素、エステル化合物、アルデヒド化合物、カルボン酸化合物、酸素、アルキルアミン化合物、アルキルハロゲン化珪素、アルキルアルミニウム化合物、アルキルホウ素化合物、アルキル亜鉛化合物、アルキルリチウム化合物などが挙げられる。

さらに官能基含有化合物とを接触させた後、公知の方法で他の官能基に変換することも可能である。

オレフィン重合体と官能基含有化合物とを接触させる際の温度は、 $-78 \sim +300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78 \sim +200^{\circ}\text{C}$ であり、圧力は常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ の範囲である。また接触時間は1分 $\sim 100$ 時間、好ましくは10分 $\sim 24$ 時間の範囲である。

オレフィン重合体と官能基含有化合物との接触は、溶媒中または無溶媒下で行うことができ、用いられる溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素化合物またはこれらの混合物などが挙げら

れる。

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法では、前述の遷移金属化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 2 種以上の重合反応性の異なるオレフィンを共存させ、2 種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマーを製造することを特徴とする。

ここでテーパードポリマーとは前述の通り、ポリマーの一端から他の一端に沿ってモノマー組成が徐々に変化するポリマーである。このポリマーは連鎖移動反応が実質的に起きないリビング重合系において、反応性の異なる 2 種以上のモノマー（たとえばエチレンとプロピレン）を重合することによって合成が可能である。

この場合、モノマーの供給方法としては、複数のモノマーの組成を連続的に変化させながら供給する方法、または重合初期に複数のモノマーを一括で仕込み、重合反応性の差を利用してテーパードポリマーを得る方法などが挙げられる。この重合を行う温度、圧力、触媒の添加法、担持方法等に関しては、前記と同一のものが挙げられる。

用いる 2 種以上のモノマーとしては、前述の炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれるものであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンから選ばれることが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテンであることがより好ましい。

また、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法では、  
下記工程



(1) および工程(2)、必要に応じて任意の回数工程(3)を行い、複数の重合体ブロックからなるオレフィンブロック重合体を製造する。

工程(1)では、上記オレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて重合体ブロックを製造する。

炭素原子数2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また重合体ブロックとしては、上記と同様のものが挙げられる。

工程(1)において、重合温度は通常 $-40 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim +150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下である。

工程(2)では、上記工程(1)で製造された重合体ブロックの存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する。

ここで、異なる重合体ブロックとは、モノマー種、コモノマー種、コモノマー組成、コモノマー含量、コモノマー配列、立体規則性など、ポリマーの一次構造の少なくとも一種が異なっているものを示す。

炭素原子数2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、この工程(2)で得られた重合体ブロックとしては、上記と同様のものが挙げられる。

工程(2)において、重合温度は通常 $-40 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好まし

くは  $0 \sim +150^{\circ}\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下である。

工程（３）上記工程（１）で得られた重合体ブロックと工程（２）で得られた重合体ブロックとを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数  $2 \sim 20$  のオレフィンから選ばれる少なくとも１種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する。

炭素原子数  $2 \sim 20$  のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは１種単独または２種以上組み合わせて用いることができる。また、工程（３）で得られた重合体ブロックとしては、上記と同様のものが挙げられる。

工程（３）において、重合温度は通常  $-40 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim +150^{\circ}\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下である。

この工程（３）は、オレフィンの種類、組合せまたは重合条件を変更して任意の回数行うことができる。

本発明の製造方法により、例えば上述したようなオレフィンプロック共重合体を得られる。

本発明の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン系ブロック共重合体を高い重合温度で得ることができる。

本発明では上記のようにして得られたブロック共重合体と官能基含有化合物とを接触させて、末端に官能基を有するオレフィンプロック共重合体を得ることができる。

このオレフィン系ブロック共重合体と官能基含有化合物との接触は、上記と同様にして行われる。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、オレフィンのリビング重合を進行させる触媒の存在下にオレフィンを重合し、系内で生成する触媒と生成ポリマー鎖の結合を連鎖移動反応によって切断することで得られる触媒を用いて重合を行う。

リビング重合を進行させることは、得られた重合体の分子量分布が狭いこと、生成するポリマーの分子量が重合時間と共に増大することにより確認することができ、これによれば例えば上記単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマーまたはオレフィンブロック共重合体を製造することが可能である。

上記のリビング重合が進行しているかどうかについては、例えば連鎖移動剤を除いた条件で、オレフィンを重合して確認することが最もよい。

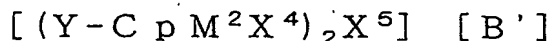
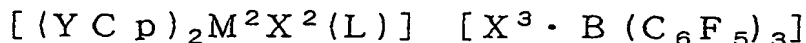
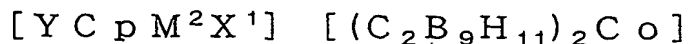
上記単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマーまたはオレフィンブロック共重合体を与えうるかどうかについては、例えば連鎖移動反応により切断する操作を行わない以外は全く同じ条件（連鎖移動剤を単に除いただけの条件）で、オレフィンを重合して、上記オレフィン共重合体、テーパードポリマーまたはオレフィンブロック共重合体に記載のオレフィン系重合体を与えうるかどうか確認することが最もよい。

この場合、用いられるオレフィン重合触媒としては、下記（１）～（５）のものが挙げられる。

（１）４族メタロセン化合物と可溶性の非配位性アニオン化合物か

ら成るオレフィン重合触媒

具体的には下記の構造のものが挙げられる。



式中 $M^2$ はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

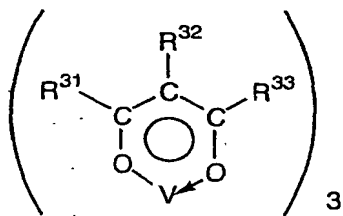
Yは1つ以上の炭素原子数1～20の炭化水素基、

$C_p$ はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。 $C_p$ が複数個含まれる場合には1種でも2種以上でもよい。

$X^1 \sim X^5$ は前述のXと同じであり、Lは中性のルイス酸であり、 $B'$ は前述の非配位性アニオンである。

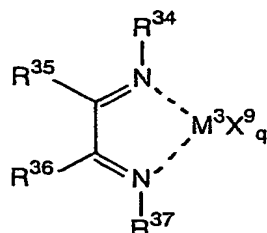
(2)  $(Y C_p)_2 S m X^6$ 、 $Y - C_p T a X^7$ 、 $Y - C_p N b X^8$  (式中、Yおよび $C_p$ は上記のものと同じであり、 $X^6 \sim X^8$ は前述のXと同じである。)とメチルアルミノキサンを組み合わせたオレフィン重合触媒

(3) 下記式で表される化合物



式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基またはアリール基を示す。ただし、 $R^{31} \sim R^{33}$ の少なくとも1つは水素原子である必要があるが、 $R^{31} \sim R^{33}$ の全てが水素原子であってはならない。

## (4) 下記式で表される化合物



式中、 $M^3$  は、周期表第 8 ～ 10 族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。

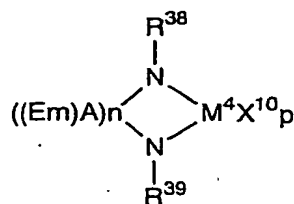
$R^{34} \sim R^{37}$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 50 のハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、イオウ、ケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

$R^{34} \sim R^{37}$  で表される基は、これらのうちの 2 個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

$q$  は 0 ～ 4 の整数を示す。

$X^q$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基を示し、 $q$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよい。

## (5) 下記式で表される化合物



式中、 $M^4$  は、周期表第 3 ～ 6 族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。

$R^{38}$  および  $R^{39}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 50 のハロゲン化炭化水素基または有機シリル基または、窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換基を示す。

$m$  は、0 ～ 2 の整数である。

$n$  は、1 ～ 5 の整数である。

$A$  は、周期表第 13 ～ 16 族の原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、イオウ、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。

$n$  が 2 以上の場合には、複数の  $A$  は、互いに同一でも異なってもよい。

$E$  は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換基である。 $E$  で示される基が複数存在する場合は、 $E$  で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また  $E$  で示される 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

$p$  は、0 ～ 4 の整数である。

$X^{10}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有機を示す。なお  $p$  が 2 以上の場合には、 $X^{10}$  で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

重合に用いられる炭素原子数 1 ~ 20 のオレフィン化合物は、上記したものと同様の炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、炭素原子数 3 ~ 20 の環状オレフィン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、ポリエン、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

また本発明で用いられるオレフィンとしては、炭素、水素以外の原子を有するモノマーも挙げられ、このようなモノマーとして具体的には上記のような  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、環状オレフィンカルボン酸およびその無水物およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステル類、不飽和グリシジル類、ハロゲン化オレフィン類、不飽和シアノ化合物、不飽和ケトン類、不飽和エーテル類、官能基含有スチレン誘導体、ビニル基含有ヘテロ環化合物などが挙げられる。

本発明で用いられるオレフィンのうち少なくとも 1 種は、炭素と水素のみからなるオレフィンである。この炭素と水素のみからなるオレフィンのオレフィン全体に対する量比に特に制限はないが、例えばオレフィン全体の内の 5 モル % 以上、100 モル % 以下の量が挙げられる。また少なくとも 1 種とは、本発明に係るオレフィン重合体全体の中で、炭素と水素のみからなるオレフィンが少なくとも 1 種含まれていればよく、例えば、複数の重合体ブロックからなるオレフィン重合体であれば、いずれかの重合体ブロックに、炭素と水素のみからなるオレフィンが含まれていてもよい。

これらのオレフィンを重合する条件については前述の条件が挙げられ、重合温度は通常 $-100 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78 \sim +150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

また前記の連鎖移動反応は該反応が進行する所定の温度に保持することによって進行させるか水素、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機ケイ素化合物、有機カドミウム化合物、有機鉛化合物から選ばれる1種以上の化合物を用いて進行させることを特徴とする。

連鎖移動を進行させる条件は前述のオレフィンの重合反応と同じ条件でも良いし、異なってもよく、温度は通常 $-100 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78 \sim +150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下である。

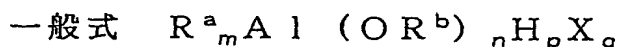
熱によって連鎖移動反応を進行させる場合には、連鎖移動が進行しない温度でオレフィン化合物を重合し、次いで反応系を連鎖移動が進行する所定の温度に保ち連鎖移動反応を進行させた後、再び連鎖移動反応が進行しない温度で重合を行うことが好ましい。またこの操作は任意の回数繰り返してもよい。

連鎖移動反応を水素、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機ケイ素化合物、有機カドミウム化合物、有機鉛化合物から選ばれる1種以上の化合物を用いて進行させる場合、これらの反応剤は、重合の開始時点から共存させてもよいし、任意の段階で後添加しても良い。テーパーポリマーやブロック共重合体を製造



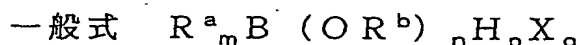
する場合には、目的のポリマーが系内で生成した後に、連鎖移動剤を加えることが好ましい。

本発明で用いられる連鎖移動剤としては、水素、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機ケイ素化合物、有機カドミウム化合物、有機鉛化合物が挙げられる。具体的には例えば下記のようなものが用いられる。



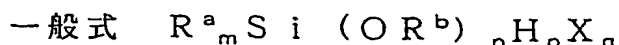
(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、複数有る場合は1種でも2種以上でもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～6の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、複数有る場合は1種でも2種以上でもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～6の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、好ましくは  $0 < m \leq 2$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、好ましくは  $0 \leq n < 2$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、好ましくは  $1 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$ 、好ましくは  $0 \leq q < 2$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

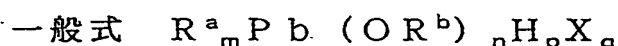
で表される有機ホウ素化合物。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、複数

有る場合は1種でも2種以上でもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～6の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 4$ 、好ましくは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 4$ 、好ましくは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 4$ 、好ましくは $p$ は $1 \leq p < 4$ 、qは $0 \leq q < 4$ 、好ましくは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 4$ である。)

で表される有機ケイ素化合物。



(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、複数有る場合は1種でも2種以上でもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～6の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 4$ 、nは $0 \leq n < 4$ 、pは $0 \leq p < 4$ 、qは $0 \leq q < 4$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 4$ である。)

で表される有機鉛化合物。



(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^4$ はZnまたはCdである。)

で表される亜鉛またはカドミウムのジアルキル化合物。

上記の化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチ

ルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリド、ボラン、ボランテトラヒドロフラン錯体、ボランジメチルスルフィド錯体、ボランジメチルアミン錯体、ボラントリメチルアミン錯体、ボラントリメチルホスフィン錯体、テキシルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、トリエチルボラン、トリメチルボラン、モノアルキルシラン、ジアルキルシラン、トリアルキルシラン、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチルカドミウム、ジメチルカドミウム、テトラフェニル鉛が挙げられる。

また重合系内で上記連鎖移動剤が形成されるような化合物を使用することもできる。

上記化合物のなかでは、水素、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物、有機ケイ素化合物が好ましく、水素、ジエチル亜鉛、水素化ホウ素化合物が特に好ましい。

上記のような連鎖移動剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

ただし、この連鎖移動剤を用いる場合、この試剤は、オレフィン重合触媒を構成する有機金属化合物とは異なるものである。なぜなら本重合反応は、連鎖移動剤を添加しない場合には、リビング重合が進行していることが必須であり、連鎖移動剤を添加することによって初めて連鎖移動反応が進行することを特徴とする。

この連鎖移動剤と、遷移金属化合物とのモル比は通常0.1～10000、好ましくは1～5000となるような量で用いられる。

この場合、用いるオレフィン重合触媒として上記遷移金属化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒が好ましく、製造する重合体が前述のテーパードポリマー、オレフィン共重合体およびオレフィン系ブロック共重合体である製造方法が好ましい。

本発明の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く分子量分布の狭いオレフィン重合体または精密に構造の制御されたテーパードポリマー、オレフィンブロック共重合体を高い効率で得ることができる。

上記のような単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマー、オレフィンブロック共重合体またはこれらの重合体の末端に官能基を含有する重合体は、種々の添加剤を添加してもよい。

また、上記のような単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマー、オレフィンブロック共重合体またはこれらの重合体の末端に官能基を含有する重合体は、種々の用途に使用できる。

さらに上記のような単分散ポリオレフィン、オレフィン共重合体、テーパードポリマー、オレフィンブロック共重合体またはこれらの重合体の末端に官能基を含有する重合体を含む組成物は公知の成形法で成形して、成型品として使用することができる。

本発明のオレフィン重合体のうち、硬質ブロックおよび軟質ブロックを含有するブロック共重合体およびテーパードポリマーは、熱可塑性エラストマーとしての性能を有する。

これらのポリマーの用途としては、サイドモール、バンパー、ウェザーストリップ、グラスランチャネル、ブーツ類、エアダクト

ホースなどの自動車部品；パッキン類、マット、ベルト類、ホース類などの工業部品；電線、コード類、消音ギアなどの電気・電子部品；スポーツシューズ、スキー靴などのスポーツ用品；ガasket、遮水シートなどの土木・建材用途などが挙げられる。

本発明に係るオレフィン重合体は、熱可塑性樹脂、充填材、核材、高分子に用いられる添加剤を任意の割合で配合することができ、また架橋、発泡などの2次変性をしてよい。

熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタールなどの結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレートなどの非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合はエチレン・極性基含有ビニル共重合体であることが好ましい。

上記ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

上記ポリアミドとして具体的には、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー10、ナイロンー12、ナイロンー46などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどが挙げられる。中でも、ナイロンー6が特に好ましい。

上記ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどが挙げられる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

上記ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

上記ポリカーボネートとしては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタンなどから得られるポリマーが挙げられる。中でも、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）を用いることが好ましい。

上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。

上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでもよい。

#### 架橋剤

架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物および有機過酸化化物などが挙げられる。1分半減期温度が130～200℃である有機過酸化化物が好ましく、具体的にはジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサンなどが好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することが好ましい。

上記のような各種架橋剤のうち、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性の架橋物を得ることができるため好ましいが、有機過酸化化物が、特に架橋効率に優れているためより好ましい。

#### 架橋促進剤

架橋促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBZ）、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾールなどが用いられる。

#### 架橋助剤

架橋助剤は、有機過酸化物架橋の際に用いられ、該架橋助剤として具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；および多官能性モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；N,N'-m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

#### 軟化剤

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高



分子物質が挙げられる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

#### 発泡剤

発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンヒドラジドなどのスルホンヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホンアジド、p-トルエンスルホンアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

#### 発泡助剤

また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

#### 加工助剤

加工助剤としては、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩、例えばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

#### 密着性付与剤

密着性付与剤は、架橋物と塗膜などの加飾層との密着性を改良するものであり、例えば有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有（共）重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

#### 無機充填剤

無機充填剤としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

中でも層状化合物が好ましく、さらには分散媒に対して膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト

族、アンチゴライト族などを挙げることができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などを挙げるができる。

これらの粘土鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などを挙げるができる。

また、粘土鉱物を有機物で処理したもの（以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある）も無機層状化合物として用いることができる（なお、有機物で処理した粘土鉱物に関しては、朝倉書店、「粘土の事典」参照）。

上記粘土鉱物の中でも、膨潤性またはへき開性の観点から、スメクタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、さらに好ましくはスメクタイト族が好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

無機層状化合物を膨潤またはへき開させる分散媒は、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられ、水やメタノールなどのアルコー

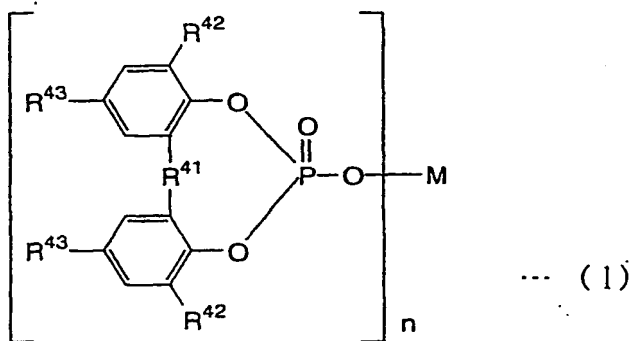
ル類がより好ましい。

また、有機修飾粘土鉱物の場合、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、メタアクリル酸メチル(MMA)、フタル酸ジオクチル(DOP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイルなどが挙げられる。

#### 結晶核剤

結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。



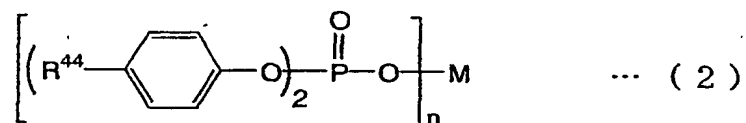
(式中、 $R^{41}$  は酸素原子、イオウ原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は水素原子または炭素原子数は 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  は同種であっても異種であってもよく、 $R^{42}$  同士、 $R^{43}$  同士または  $R^{42}$  と  $R^{43}$  とが結合して環状となっていててもよく、 $M$  は 1 ～ 3 価の金属原子を示し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数である。)

前記式 (1) で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス- (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2, 2'-チオビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2, 2'-チオビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2, 2'-チオビス- (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-チオビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナ

トリウム-2, 2'-t-オクチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-t-オクチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス- (2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4, 4'-ジメチル-5, 6'-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特に

ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

芳香族リン酸エステル塩として、下記式 (B) で表される化合物を挙げることもできる。

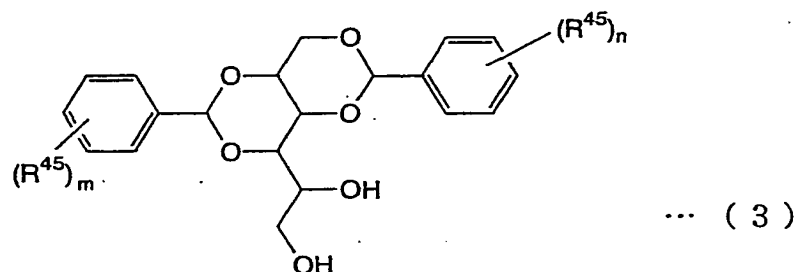


(式中、 $R^{44}$  は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、M は 1 ～ 3 価の金属原子を示し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数である。)

前記式 (2) で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの 2 種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

ベンジリデンソルビトールとしては、下記式 (3) で表される化

化合物を挙げることができる。



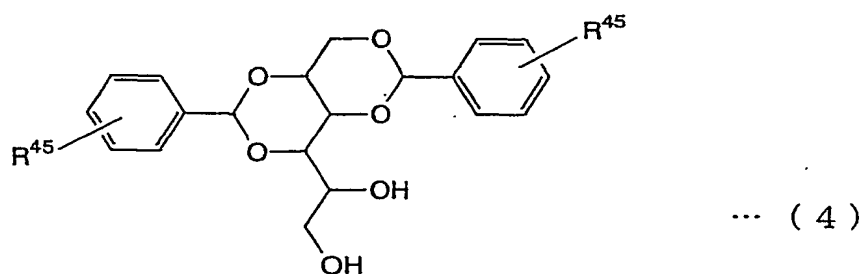
(式中、 $R^{45}$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $m$  および  $n$  はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。)

前記式 (3) で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*t*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベン



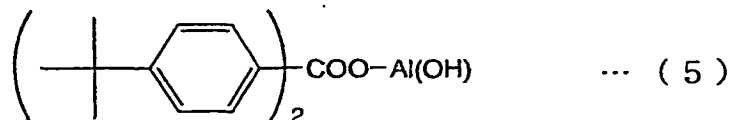
ジリデン) ソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび 1, 3, 2, 4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの 2 個以上の混合物を例示でき、特に 1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれらの 2 種以上の混合物が好ましい。

上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式 (4) で表される化合物を好ましい例として挙げる事ができる。



(式中、 $R^{45}$  は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

芳香族カルボン酸としては、下記式 (5) で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ-*t*-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。



ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも1種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物

などが挙げられる。

その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ 3-メチル-1-ペンテン、ポリ 3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。

芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 成形法

本発明に係るオレフィン系共重合体はカレンダー成形、押し出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などで製造することができる。

オレフィン系共重合体は押出成形により、シートまたはフィルム（未延伸）に成形することができる。

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法により延伸することにより得られる。また本発明に係るオレフィン系共重合体からインフレーションフィルムを製造することもできる。

フィラメントは、例えば溶融したオレフィン系共重合体を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。また、メル

トブローン法で調製してもよい。

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、オレフィン系共重合体を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るオレフィン系共重合体からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、製造することができる。

また、射出ブロー成形では、本発明に係るオレフィン系共重合体を樹脂温度100℃～300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。

スタンピング成形としてはスタンピングモールド成形が挙げられ、例えば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（スタンピングモールド成形）する際の基材を上記オレフィン系共重合体で形成することができる。

#### 用途

本発明に係るオレフィン系共重合体は種々の用途に使用でき、例えばフィルムおよびシート積層体、改質剤に使用できる。

本発明に係るオレフィン系共重合体からなる層を少なくとも1層含む積層体としては、例えば農業用フィルム、ラップ用フィルム、

シュリンク用フィルム、プロテクト用フィルム、血漿成分分離膜、水選択透過気化膜などの分離膜例、イオン交換膜、バッテリーセパレータ、光学分割膜などの選択分離膜などがある。

本発明に係るオレフィン系共重合体をゴム用改質剤として用いることができる。

ゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、エチレン・プロピレン系ゴム (EPM、EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、アクリルゴム (ACM、ANMなど)、エピクロロヒドリンゴム (CO、ECOなど)、シリコーンゴム (Q)、フッ素系ゴム (FKMなど) などの架橋型ゴム；スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、アミド系、塩化ビニル系などの熱可塑型ゴムが挙げられる。

本発明に係るオレフィン系共重合体は、潤滑油用改質剤、例えばガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、船用エンジン油、ギア油、機械油、金属加工油、モーター油、マシン油、スピンドル油、絶縁油などの潤滑油用途、またこれらの粘度調節剤、凝固点降下剤として用いることができる。

本発明に係るオレフィン系共重合体をワックス用改質剤として用いることができる。ワックスとしては、モンタンワックス、ピートワックス、オゾケライト・セレシンワックス、石油ワックスなどの鉱物性ワックス、ポリエチレン、Fischer-Tropsch ワックス、化学修飾炭化水素ワックス、置換アミドワックスなどの合成ワックス、植

物ろう、動物ろうなどが挙げられる。

本発明に係るオレフィン系共重合体をセメント用改質剤として用いることができる。

セメントとしては、石灰、石こう、マグネシアセメント等の気硬性セメント、ローマンセメント、天然セメント、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高硫酸塩スラグセメント等の水硬性セメント、耐酸セメント、耐火セメント、水ガラスセメント、歯科用セメントなどの特殊セメントなどがある。

(粘度調節剤、成形性改良剤)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、凸版印刷インキ、平板印刷インキ、フレキソインキ、グラビアインキ等のインキ、油性塗料、繊維素誘導体塗料、合成樹脂塗料、水性焼き付き塗料、粉状水性塗料、漆などのインキ・塗料の粘度調節剤、成形性改良剤として用いられる。

(建材・土木用材料)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、例えば床材、床タイル、床シート、遮音シート、断熱パネル、防振材、化粧シート、巾木、アスファルト改質材、ガスケット・シーリング材、ルーフィングシート、止水シートなどの建材・土木用樹脂および建材・土木用成形体などに用いることができる。

(自動車内外装材およびガソリントank)

本発明に係るオレフィン系共重合体からなる自動車内外装材、ガソリントankなどに用いることができる。

(電気・電子部品)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、電気・電子部品に用いることができ、電気・電子部品としては、電気絶縁材料；電子部品処理用器材；磁気記録媒体、磁気記録媒体のバインダー、電気回路の封止材、家電用素材、電子レンジ用容器などの容器用器材；電子レンジ用フィルム、高分子電解質基材、導電性アロイ基材などがある。また電気・電子部品としては、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレー、ケーススイッチコイルボビン、コンデンサー、バリコン、ケース、光ピックアップ、光コネクタ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDDキャリアジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、電磁シールド材、スピーカーコーン材、スピーカー用振動素子などがある。

(水性エマルジョン)

本発明に係るオレフィン系共重合体を含む水性エマルジョンは、ヒートシール性に優れたポリオレフィン用の接着剤として用いるこ

とができる。

(医療・衛生用材料)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、不織布、不織布積層体、エレクトレット、医療用チューブ、医療用容器、輸液バッグ、プレフィルシリンジ、注射器などの医療用品、医療用材料、人工臓器、人工筋肉、濾過膜、食品衛生・健康用品；レトルトバッグ、鮮度保持フィルムなどに用いることができる。

(雑貨類)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、デスクマット、カッティングマット、定規、ペンの胴軸・グリップ・キャップ、ハサミやカッターなどのグリップ、マグネットシート、ペンケース、ペーパーフォルダー、バインダー、ラベルシール、テープ、ホワイトボードなどの文房具；衣類、カーテン、シーツ、絨毯、玄関マット、バスマット、バケツ、ホース、バック、プランター、エアコンや排気ファンのフィルター、食器、トレイ、カップ、弁当箱、コーヒーサイフォン用ロート、メガネフレーム、コンテナ、収納ケース、ハンガー、ロープ、洗濯ネットなどの生活日用雑貨類；シューズ、ゴーグル、スキー板、ラケット、ボール、テント、水中メガネ、足ヒレ、釣り竿、クーラーボックス、レジャーシート、スポーツ用ネット等のスポーツ用品；ブロック、カードなどの玩具；灯油缶、ドラム缶、洗剤やシャンプーなどのボトルなどの容器；看板、パイロン、プラスチックチェーンなどの表示類などに用いることができる。

(フィラー改質剤)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、フィラー分散性改良材と



分散性の改良されたフィラーを調製するための添加剤などの用途に好適に用いることができる。

(相溶化剤)

本発明に係るオレフィン系共重合体のうち末端に官能基を有するものは、相溶化剤として用いることができる。本発明に係るオレフィン系共重合体を相溶化剤として用いると、ポリオレフィンと、極性基を含有する熱可塑性樹脂とを任意の割合で混合することができる。上記オレフィン系共重合体は、ポリオレフィンセグメントと官能基とを有しているので元来非相溶であった成分を混和させることができる。

(その他)

本発明に係るオレフィン系共重合体は、上記以外にもマイクロカプセル、P T P包装、ケミカルバルブ、ドラッグデリバリーシステムなどに用いることができる。

発明の効果

本発明に係るオレフィン重合体は、種々の有用な物性を示す。

本発明のオレフィン重合体の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン重合体、精密に構造の制御されたテープードポリマーまたは種々のオレフィン系ブロック共重合体を高い重合温度で得ることができる。

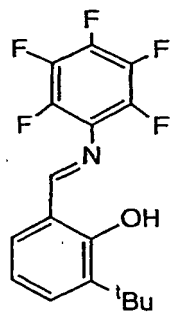
### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、合成例で得られた化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFD-質量分析（日本電子 SX-102A）を用いて決定した。

#### 合成例 1

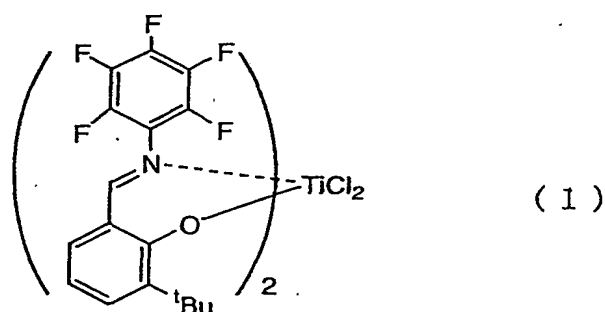
十分に窒素置換した 100 ml の反応器にトルエン 100 ml、ペンタフルオロアニリン 10.34 g (56.5 mmol)、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 6.68 g (75.4%、28.2 mmol) および触媒として少量の酢酸を装入し、7 時間加熱還流撹拌を続けた。室温まで放冷後、さらに触媒として少量の *p*-トルエンスルホン酸を加え、2.5 時間還流撹拌した。室温まで放冷後濾過により触媒を除き、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (a) で示される黄色固体を 8.47 g (収率 88%) 得た。



(a)

十分に窒素置換した 50 ml の反応器に上記で得られた化合物 (a) 1.043 g (3.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、撹拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.05 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.54 N、3.15 mmol)

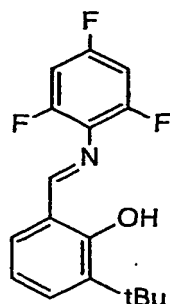
1) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 3 時間攪拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン  $3.00\text{ ml}$  (ヘプタン溶液、 $0.5\text{ M}$ 、 $1.50\text{ mmol}$ ) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液を液量が約  $5\text{ ml}$  になるまで減圧濃縮した。析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (1) で示される茶色の化合物を  $0.381\text{ g}$  (収率  $32\%$ ) 得た。なお、化合物 (1) の FD-質量分析の結果は、 $802\text{ (M}^+)$  であった。



### 合成例 2

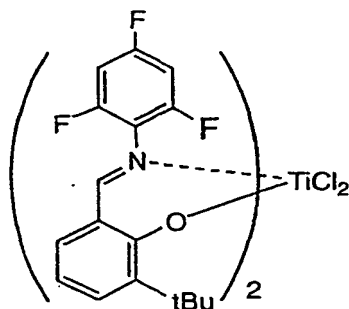
十分に窒素置換した  $200\text{ ml}$  の反応器にトルエン  $100\text{ ml}$ 、2,4,6-トリフルオロアニリン  $3.82\text{ g}$  ( $26.0\text{ mmol}$ )、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド  $2.32\text{ g}$  ( $13.0\text{ mmol}$ ) および触媒として少量の *p*-トルエンスルホン酸を装入し、4 時間加熱還流攪拌を続けた。室温まで放冷後、濾過により触媒を除き、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (b) で示される黄色油状物を  $3.79\text{ g}$  (収率  $95\%$ ) 得た。

172



(b)

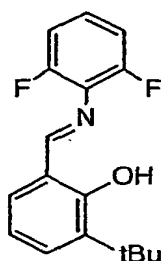
十分に窒素置換した 50 ml の反応器に上記で得られた化合物 (b) 1.23 g (4.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.63 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.60 N、4.20 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 2 時間攪拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 4.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、2.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液を減圧濃縮した。エーテル 5 ml およびヘキサン 30 ml を加えて析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (2) で示される赤茶色の化合物を 0.550 g (収率 38%) 得た。なお、化合物 (2) の FD-質量分析の結果は、730 ( $\text{M}^+$ ) であった。



(2)

### 合成例 3

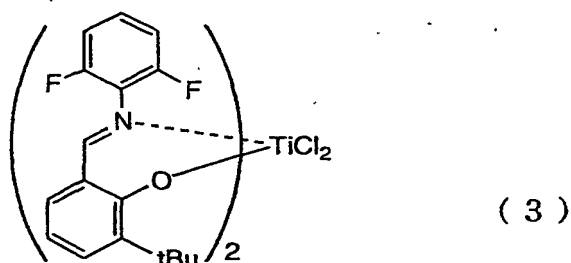
充分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 30 ml、2,6-ジフルオロアニリン 5.16 g (40.0 mmol)、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 3.58 g (20.0 mmol) および触媒として少量の酢酸を装入し、加熱還流撹拌を続けた。少量の酢酸を追加装入しながら計 150 時間還流撹拌を行った。室温まで放冷後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (c) で示される黄色固体を 4.76 g (収率 82.2%) 得た。



(c)

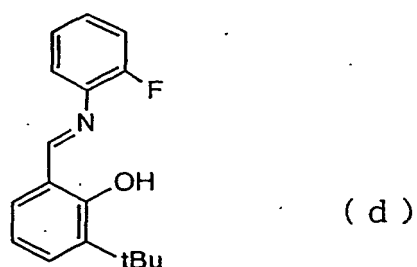
充分に窒素置換した 30 ml の反応器に上記で得られた化合物 (c) 1.16 g (4.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 20 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、撹拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.50 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.6 N、4.00 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 3 時間撹拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 4.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、2.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、固体を少量の塩化メチレンで洗浄した。ろ液およびろ洗液を減圧濃縮して得られた固体を集め、エーテル 15 ml に懸濁して析出物を濾過後、少量のエーテルおよびヘキサンにて洗

浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (3) で示される茶色の化合物を 1.059 g (収率 76%) 得た。なお、化合物 (3) の FD-質量分析の結果は、694 (M<sup>+</sup>) であった。



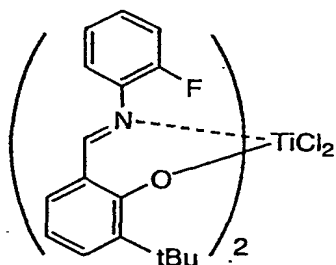
#### 合成例 4

十分に窒素置換した 200 ml の反応器にトルエン 100 ml、*o*-フルオロアニリン 2.89 g (26.0 mmol)、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 2.32 g (13.0 mmol) および触媒として少量の *p*-トルエンスルホン酸を装入し、5 時間加熱還流撹拌を続けた。室温まで放冷後、濾過により触媒を除き、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (d) で示される黄色油状物を 3.45 g (収率 98%) 得た。



十分に窒素置換した 30 ml の反応器に上記で得られた化合物 (d) 1.01 g (4.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を装入し、-78℃に冷却し、撹拌した。これに *n*-ブチルリチ

ウム 2.63 ml (n-ヘキサン溶液、1.60 N、4.20 mmol) を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で2時間攪拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した四塩化チタン 4.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、2.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液を減圧濃縮した。エーテル 5 ml およびヘキサン 30 ml を加えて析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式(4)で示される赤茶色の化合物を 0.530 g (収率 40%) 得た。なお、化合物(4)のFD-質量分析の結果は、658 (M+)であった。

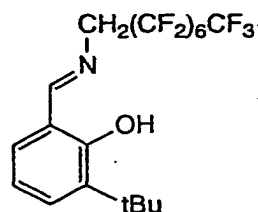


(4)

#### 合成例 5

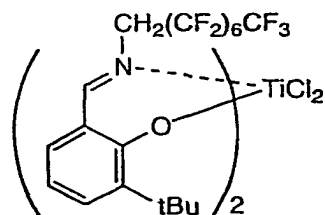
十分に窒素置換した 200 ml の反応器にトルエン 100 ml、1H, 1H-パーフルオロオクチルアミン 3.19 g (8.0 mmol)、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 1.43 g (8.0 mmol) および触媒として少量の *p*-トルエンスルホン酸を装入し、14時間加熱還流攪拌を続けた。室温まで放冷後、濾過により触媒を除き、減圧濃縮して下記式(e)で示される黄色固体を 4.04 g (収率 90%) 得た。

176



(e)

十分に窒素置換した 30 ml の反応器に上記で得られた化合物 (e) 1.12 g (2.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、撹拌した。これに n-ブチルリチウム 1.31 ml (n-ヘキサン溶液、1.60 N、2.10 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 2 時間撹拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 2.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、1.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液を減圧濃縮した。エーテル 3 ml およびヘキサン 20 ml を加えて析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (5) で示される赤茶色の化合物を 0.183 g (収率 15%) 得た。なお、化合物 (5) の FD-質量分析の結果は、1234 ( $\text{M}^+$ ) であった。



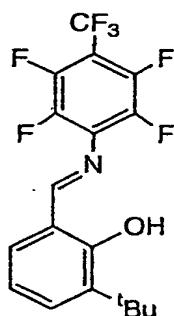
(5)

#### 合成例 6

十分に窒素置換した 200 ml の反応器にトルエン 100 ml、



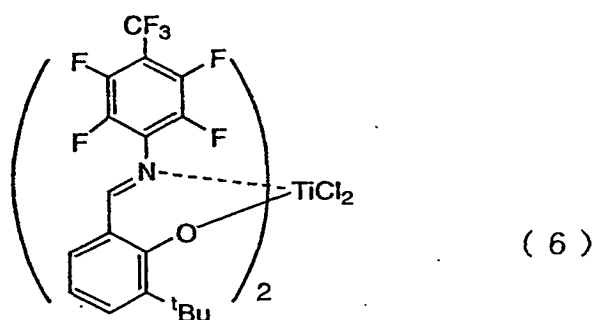
4-トリフルオロメチル-2,3,5,6-テトラフルオロアニリン 4.66 g (20.0 mmol)、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 1.78 g (10.0 mmol) および触媒として少量の *p*-トルエンスルホン酸を装入し、53 時間加熱還流撹拌を続けた。GC 分析により原料が確認されたため、さらに 2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-アニリン 2.33 g (10.0 mmol) を加えて 7 時間加熱還流撹拌を続けた。室温まで放冷後、濾過により触媒を除き、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (f) で示される淡黄色固体を 2.53 g (収率 64%) 得た。



(f)

充分にアルゴン置換した 100 ml の反応器に水素化ナトリウム 0.15 g (3.80 mmol) を装入しヘキサン 10 ml で 2 回洗浄した後、ジエチルエーテル 30 ml を加えて懸濁させた。懸濁液を室温で撹拌しながら、上記で得られた化合物 (f) を含むジエチルエーテル溶液 20 ml を 20 分かけて滴下し、さらに 2 時間撹拌した。溶液を -78℃ に冷却し、四塩化チタン 3.75 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、1.88 mmol) を 5 分かけて滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温した。さらに室温で 12 時間撹拌した後、選られた暗赤色スラリーをろ過し、濾液を減圧濃縮した。

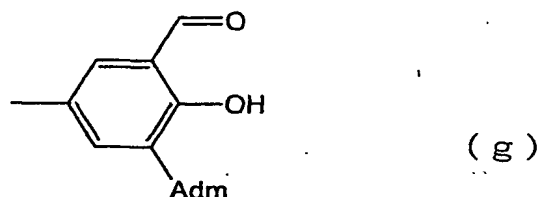
エーテルを加えて析出した固体を集め、減圧乾燥させることにより、下記式(6)で示される赤茶色粉末の化合物を0.76g(収率45%)得た。なお、化合物(6)のFD-質量分析の結果は、902(M<sup>+</sup>)であった。



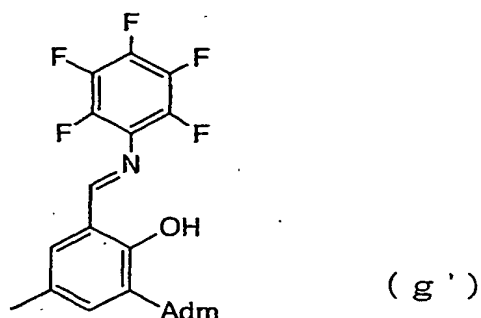
#### 合成例 7

充分に窒素置換した200mlの反応器に、エチルマグネシウムブロミド16.2ml(エーテル溶液、3M、48.6mmol)および無水テトラヒドロフラン50mlを装入した。氷冷下、2-(1-アダマンチル)-4-メチルフェノール11.2g(46.2mmol)を無水テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を20分かけて滴下した。滴下終了後室温にて攪拌し、トルエン300mlを加えて加熱攪拌し、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルを留去した。室温まで冷却し、パラホルムアルデヒド3.80g(127mmol)およびトリエチルアミン7.1g(70.2mmol)を加えて80~90℃にて20分間加熱攪拌した。室温まで冷却しさらに氷冷しながら10%塩酸200mlを加えた。ジエチルエーテル300を加えて分液し、有機層を水200mlで2回、続けて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、

減圧濃縮して得られた結晶を減圧乾燥し、下記式 (g) で示される黄色の化合物 (式中 Adm はアダマンチル基を示す。) を 10.5 g (収率 84%) 得た。

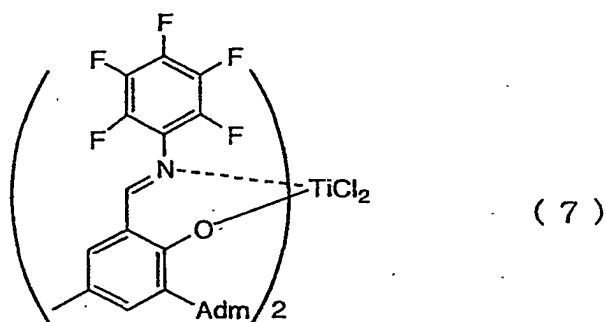


十分に窒素置換した 100 ml の反応器にトルエン 80 ml、ペンタフルオロアニリン 2.75 g (15.0 mmol)、上記で得られた化合物 (g) 4.07 g (99.7%、15.0 mmol) および触媒として少量の p-トルエンスルホン酸を装入し、5 時間半加熱還流撹拌を続けた。室温まで放冷後、溶媒を減圧留去した。メタノール 50 ml を加えて撹拌し、濾過により得られた固体を減圧乾燥して、下記式 (g') で示される黄色固体を 4.38 g (収率 67%) 得た。



十分にアルゴン置換した 50 ml の反応器に上記で得られた化合物 (g') 1.35 g (3.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 20 ml を装入し、-78℃ に冷却し、撹拌した。これに n-ブチルリ

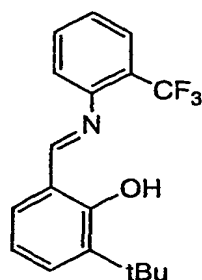
チウム 1.89 ml (n-ヘキサン溶液、1.59 N、3.00 mmol) を5分かけて滴下し、2時間攪拌した後にゆっくりと室温まで昇温した。室温で3時間攪拌後、この溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した四塩化チタン 3.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、1.50 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 20 ml へ滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温し、室温で12時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体に塩化メチレン 40 ml を加えて攪拌後ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。析出した固体をヘキサンで再沈し、得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式(7)で示される茶色の化合物を 0.334 g (収率 23%) 得た。なお、化合物(7)のFD-質量分析の結果は、986 (M+) であった。



#### 合成例 8

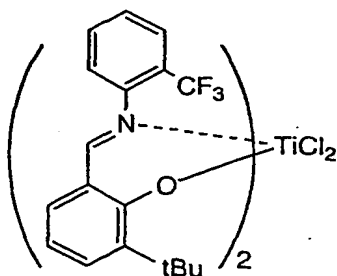
充分に窒素置換した 200 ml の反応器にトルエン 100 ml、o-トリフルオロメチルアニリン 4.19 g (26.0 mmol)、3-t-ブチルサリチルアルデヒド 2.32 g (13.0 mmol) および触媒として少量の p-トルエンスルホン酸を装入し、5時間加熱還流攪拌を続けた。室温まで放冷後、濾過により触媒を除き、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式(h)で示

される黄色油状物を 3.20 g (収率 77%) 得た。



(h)

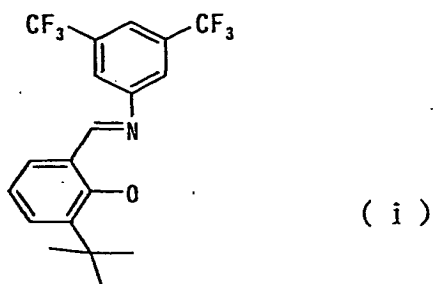
充分に窒素置換した 30 ml の反応器に上記で得られた化合物 (h) 1.29 g (4.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに n-ブチルリチウム 2.63 ml (n-ヘキサン溶液、1.60 N、4.20 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 2 時間攪拌後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 4.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、2.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液を減圧濃縮した。エーテル 5 ml およびヘキサン 30 ml を加えて析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (8) で示される赤茶色の化合物を 0.80 g (収率 53%) 得た。なお、化合物 (8) の FD-質量分析の結果は、758 ( $\text{M}^+$ ) であった。



(8)

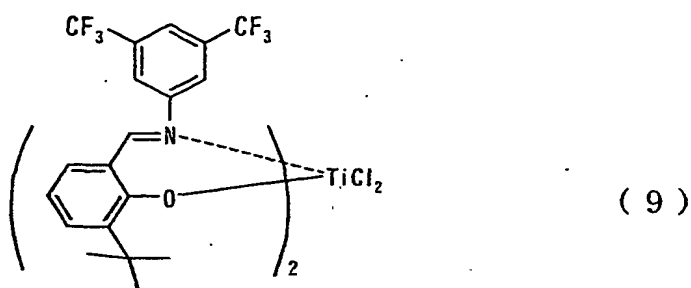
合成例 9

充分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 55 ml、3,5-ジトリフルオロメチルアニリン 3.44 g (15.0 mmol) を装入し攪拌した。この溶液に、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド 1.79 g (10.0 mmol) を装入し、室温で 19 時間攪拌した後にモレキュラーシーブ 4A 6.00 g を加えて 5 時間加熱還流攪拌を行った。ろ過により固体を除き、溶液を濃縮した。固体をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式 (i) で示される黄色固体を 0.92 g (収率 72%) 得た。



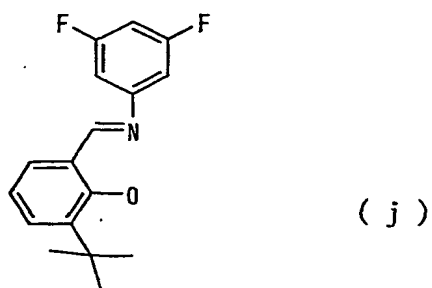
充分に窒素置換した 30 ml の反応器に上記で得られた化合物 (i) 0.779 g (2.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 20 ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 1.43 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.54 N、2.20 mmol) を 5 分かけて滴下し、3 時間攪拌した。その後ゆっくりと室温まで昇温しながら 5 時間攪拌した後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 2.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、1.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、溶液を 10 ml まで濃縮した。ろ過により選られた結晶をヘキサンで洗浄して減圧乾燥さ

せることにより、下記式（９）で示される赤褐色の化合物を 0.269 g（収率 30.1%）得た。なお、化合物（９）の FD-質量分析の結果は、894（M<sup>+</sup>）であった。



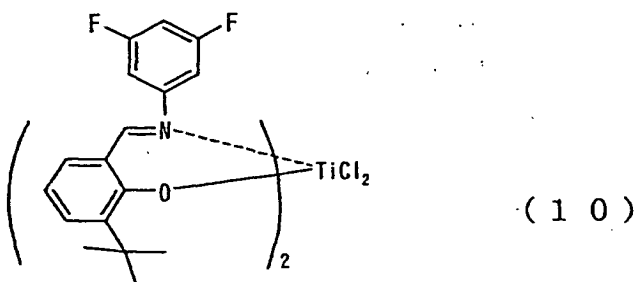
#### 合成例 10

充分に窒素置換した 200 ml の反応器にトルエン 100 ml、3,5-ジフルオロアニリン 3.36 g（26.0 mmol）を装入し攪拌した。この溶液に、3-tert-ブチルサリチルアルデヒド 2.32 g（13.0 mmol）および少量の p-トルエンスルホン酸を装入し、6.5 時間加熱還流攪拌を行なった。ろ過により固体を除き、溶液を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムを用いて精製し、下記式（j）で示される黄色固体を 3.32 g（収率 89%）得た。



充分に窒素置換した 50 ml の反応器に上記で得られた化合物（j） 1.16 g（4.00 mmol）と無水ジエチルエーテル 30

ml を装入し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.63 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.60 N、4.20 mmol) を 5 分かけて滴下した。その後ゆっくりと室温まで昇温しながら 12 時間攪拌した後、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した四塩化チタン 4.00 ml (ヘプタン溶液、0.5 M、2.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、溶液を濃縮した。ろ過により選られた結晶をヘキサンで洗浄して減圧乾燥させることにより、下記式 (10) で示される赤褐色の化合物を 0.958 g (収率 69%) 得た。なお、化合物 (10) の FD-質量分析の結果は、694 ( $\text{M}^+$ ) であった。

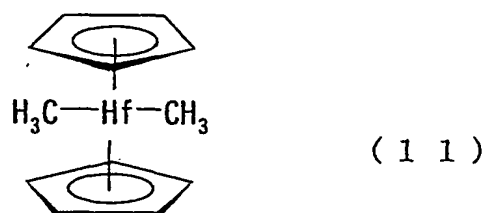


#### 合成例 11

十分に窒素置換した 100 ml の反応器にハフノセンジクロライド 2.00 g (5.27 mmol) と無水ジエチルエーテル 40 ml を装入し、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これにメチルリチウム 9.6 ml (エーテル溶液、1.14 N、10.9 mmol) を 45 分かけて滴下し、2 時間攪拌した。その後ゆっくりと  $0^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。 $0^{\circ}\text{C}$  で 30 分攪拌後、ろ過により不溶物を除いた。濾液を濃縮し、エーテル 10 ml を加えて懸濁した後に再度不溶物を除き、溶液を



減圧濃縮して(11)で示される淡黄色の化合物を1.79g(定量的)得た。



### 実施例 1

充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレープに、トルエン250mlを装入し、エチレン50リットル/h r、プロピレン150リットル/h rの混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続きチタン化合物(1)を0.005mmol加え、重合を開始した。50℃にて5分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。析出したポリマーはメタノールで洗浄した後、130℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン・プロピレン共重合体は、0.794gであり、チタン1mmol当たりの重合活性は1.91kg/h rであった。IRで測定したプロピレン含量は13.3モル%であり、GPC測定による分子量(Mn)は159,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.09であった。

### 実施例 2

実施例1において、重合時間を10分とした他は同様に重合をお

こない、エチレン・プロピレン共重合体 1.318 g を得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 1.58 kg/hr であった。IR で測定したプロピレン含量は 15.0 モル% であり、GPC 測定による分子量 ( $M_n$ ) は 233,000 であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.16 であった。

### 実施例 3

実施例 1 において、重合時間を 20 分とした他は同様に重合をおこない、エチレン・プロピレン共重合体 2.225 g を得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 1.34 kg/hr であった。IR で測定したプロピレン含量は 15.4 モル% であり、GPC 測定による分子量 ( $M_n$ ) は 345,000 であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.29 であった。

### 実施例 4

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、チタン化合物 (1) を 0.0005 mmol 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃ で 0.5 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを 80℃、10 時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン (PE) を 0.149 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 35.8 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および

重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 191,000 および 219,000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.15 であった。

実施例 5 ～ 22

触媒量、重合時間、重合温度を表 1 に記載のように変えたこと以外は、同様にして重合を行った。重合活性および得られたポリマーの分子量、分子量分布を表 1 に示す。

表 1

実施例	チタン化合物 量 (mmol)	MAO 量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min.)	モノマー	収量 (g)	活性 (kg/mmol·Ti·h)	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
1	1	0.005	1.25	50	5	イソノブチレン	0.794	15.9	17.4	1.09
2	1	0.005	1.25	50	10	イソノブチレン	1.318	23.3	27.1	1.16
3	1	0.005	1.25	50	20	イソノブチレン	2.225	34.5	44.4	1.29
4	1	0.0005	1.25	25	0.5	イソノブチレン	0.149	19.1	21.9	1.15
5	1	0.0005	1.25	50	0.5	イソノブチレン	0.172	25.7	27.9	1.08
6	1	0.001	1.25	75	0.5	イソノブチレン	0.247	21.4	23.3	1.09
7	1	0.0005	1.25	25	1	イソノブチレン	0.283	41.2	46.4	1.13
8	1	0.0005	1.25	50	1	イソノブチレン	0.302	42.4	47.7	1.13
9	1	0.001	1.25	75	1	イソノブチレン	0.453	32.9	37.7	1.15
10	2	0.005	1.25	25	2	イソノブチレン	0.340	5.64	6.02	1.07
11	2	0.005	1.25	50	2	イソノブチレン	0.435	6.95	7.44	1.07
12	2	0.005	1.25	75	2	イソノブチレン	0.448	7.72	8.44	1.09
13	3	0.005	1.25	25	5	イソノブチレン	0.186	3.99	4.26	1.07
14	3	0.005	1.25	50	5	イソノブチレン	0.315	5.82	6.14	1.06
15	3	0.005	1.25	75	5	イソノブチレン	0.215	6.14	7.00	1.14
16	4	0.005	1.25	25	30	イソノブチレン	0.149	2.38	2.89	1.22
17	5	0.002	1.25	25	5	イソノブチレン	0.184	6.08	8.33	1.37
18	6	0.0005	1.25	50	0.5	イソノブチレン	0.271	24.7	33.2	1.34
19	7	0.0005	1.25	25	1	イソノブチレン	0.133	19.9	24.0	1.21
20	7	0.0005	1.25	50	1	イソノブチレン	0.171	22.6	28.1	1.24
21	7	0.0005	1.25	75	1	イソノブチレン	0.170	18.2	24.0	1.31
22	8	0.005	1.25	50	15	イソノブチレン	0.079	2.00	2.28	1.14

### 実施例 2 3

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のガラス製オートクレーブにトルエン 2 5 0 m l を装入し、液相および気相をプロピレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算  
5 で 2 . 5 0 m m o l 、引き続き、チタン化合物 ( 1 ) を 0 . 0 1 m m o l 加え重合を開始した。2 5 ° C で 3 0 分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を少量の塩酸を含むメタノールに投入してポリマーを全量析出後、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを 8 0 ° C 、 1 0 時間で  
10 減圧乾燥した後、ポリプロピレン ( P P ) を 0 . 4 m g 得た。得られた P P の数平均分子量 ( M n 、 P P 換算 ) および重量平均分子量 ( M w 、 P P 換算 ) は各々 4 , 2 0 0 および 4 , 4 0 0 であり、M w / M n は 1 . 0 5 であった。

### 実施例 2 4

15 実施例 2 3 で重合時間を 3 時間に延長した他は同様にして、ポリプロピレン ( P P ) を 9 6 m g 得た。得られた P P の数平均分子量 ( M n 、 P P 換算 ) および重量平均分子量 ( M w 、 P P 換算 ) は各々 2 0 , 5 0 0 および 2 2 , 4 0 0 であり、M w / M n は 1 . 0 9 であった。

### 実施例 2 5

20 実施例 2 3 で重合時間を 5 時間に延長した他は同様にして、ポリプロピレン ( P P ) を 1 8 0 m g 得た。得られた P P の数平均分子量 ( M n ) および重量平均分子量 ( M w ) は各々 2 8 , 5 0 0 および 3 1 , 6 0 0 であり、M w / M n は 1 . 1 1 であった。このポリマー

の融点をDSCで測定したところ、139℃であった。

#### 実施例 2 6

実施例 2 3 においてチタン化合物 (1) に代えてチタン化合物 (6) を用い、重合時間を 5 時間に延長したこと以外は実施例 2 3 と同様にして、ポリプロピレン (PP) を 37.6 mg 得た。得られた PP の数平均分子量 ( $M_n$ 、PP 換算) および重量平均分子量 ( $M_w$ 、PP 換算) は各々 52,000 および 66,200 であり、 $M_w/M_n$  は 1.27 であった。

#### 実施例 2 7

- 10 十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルのオートクレーブに、ヘプタン 380 ml を装入し、25℃にしてプロピレンで気相と液相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 2.5 mmol、チタン化合物 (1) を 0.01 mmol 加え、プロピレン圧力 5 kg/cm<sup>2</sup>G にて 3 時間重合を行った。
- 15 得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールを加えてポリマーを析出させ、ガラスフィルターでろ過し、溶媒を除いた後メタノールで洗浄し、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたポリプロピレンは 0.691 g であり、GPC 測定による  $M_n$  (PP 換算) は 78,000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.15
- 20 であり、 $T_m$  は 134.8℃であった。

#### 実施例 2 8

重合時間を 5 時間にした以外は、上記と同様に重合を行った。得られたポリプロピレンは 1.125 g であり、GPC 測定による  $M_n$  (PP 換算) は 138,000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.11 であり、

T<sub>m</sub>は130.5℃であった。

### 実施例 29

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブ  
にトルエン250mlを装入し、攪拌下、エチレンおよびブテンの  
5 混合ガス（エチレン：40リットル/hおよびブテン：60リットル/h）を20分間吹き込んだ。その後、メチルアルミノキサンを  
アルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続き、チタン化合物  
（1）を0.001mmol加え重合を開始した。混合ガスを吹き込  
みながら25℃で5分間反応させた後、少量のメタノールを添加す  
10 ることにより重合を停止した。重合終了後、少量の塩酸を溶解させ  
たメタノールに反応物を投入してポリマーを析出後、ガラスフィル  
ターで濾過した。ポリマーを130℃で10時間減圧乾燥し、エチ  
レン／ブテン共重合体を0.056g得た。チタン1mmol当たりの  
重合活性は0.67kgであった。得られた重合体の数平均分子量  
15 （M<sub>n</sub>）は49,100であり、分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は1.1  
4であり、ブテン含量は8.4モル%であった。

### 実施例 30～33

エチレンおよびブテン流量、重合時間、重合温度を表2に記載のよ  
うに変えたこと以外は、実施例29と同様にして重合を行った。重  
20 合活性および得られたポリマーの分子量、分子量分布を表2に示す。

表 2

実施例	チタン化合物 量 (mmol)		時間 (min.)	エチレン/ブテン 流量 (L/h)	収量 (g)	活性 (kg/mmol- Ti·h)	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn	ブテン 含量 (mol%)
29	1	0.001	5	40/60	0.056	0.67	4.91	5.61	1.14	8.4
30	1	0.001	10	40/60	0.087	0.52	6.90	7.82	1.13	10.5
31	1	0.001	5	70/30	0.258	3.10	16.1	18.9	1.17	3.7
32	1	0.001	10	70/30	0.456	2.74	22.4	27.9	1.24	3.7
33	1	0.001	5	50/50	0.088	1.06	7.31	8.28	1.13	5.9

## 実施例 3 4

- 10 十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブに乾燥トルエン 200 ml を装入し、1-ブテンを 100 l/h で 40 分間流通した後、重合温度を 25℃ に保ち、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 5.00 mmol を加えた。続いてチタン化合物 (1) を 0.05 mmol 添加すると共に、エチレンと 1-ブテン
- 15 の混合ガス (エチレン: 20 リットル/h、1-ブテン: 80 リットル/h) に切り替え、60 分間攪拌した後、イソブチルアルコール 20 ml を添加し反応を停止させた。引き続き 1 N 塩酸水 10 ml を添加し、窒素気流下 30 分間攪拌した後、重合液をメタノール 1.5 L に注ぎ、ポリマーを析出させた後 1 晩マグネチックスターラー
- 20 で攪拌した。ポリマーをガラスフィルターで濾取し、減圧下、80℃ で 10 時間乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合ポリマー 1.79 g を得た。GPC 分析の結果数平均分子量は 2.90 万であり、Mw/Mn は 1.15 (ポリエチレン換算) であった。また、IR 分析より 1-ブテン導入量は 22.8 mol% であった。



### 実施例 3 5

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブに乾燥トルエン 200 ml を装入し、1-ブテンを 100 リットル/h で 40 分間流通した後、重合温度を 25℃ に保ち、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 5.00 mmol を加えた。続いて触媒を 0.05 mmol 添加すると共に、エチレンと 1-ブテンの混合ガス（エチレン：40 リットル/h、1-ブテン：60 リットル/h）に切り替え、30 分間攪拌した後、イソブチルアルコール 20 ml を添加し反応を停止させた。引き続き 1 N 塩酸水 10 ml を添加し、  
10 窒素気流下 30 分間攪拌した後、重合液をメタノール 1.5 リットルに注ぎ、ポリマーを析出させた後 1 晩マグネチックスターラーで攪拌した。ポリマーをガラスフィルターで濾取し、減圧下、80℃ で 10 時間乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合ポリマー 5.15 g を得た。GPC 分析の結果数平均分子量は 7.30 万であり、 $M_w/M_n$  は 1.16（ポリエチレン換算）であった。また、IR 分析より 1-ブテン導入量 14.5 モル% であった。

### 実施例 3 6

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブに乾燥トルエン 200 ml を装入し、1-ブテンを 100 リットル/h で 40 分間流通した後、重合温度を 25℃ に保ち、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 5.00 mmol を加えた。続いて触媒を 0.05 mmol 添加すると共に、エチレンと 1-ブテンとの混合ガス（エチレン：60 リットル/h、1-ブテン：40 リットル/h）に切り替え、10 分間攪拌した後、イソブチルアルコール 20

m l を添加し反応を停止させた。引き続き 1 N 塩酸水 1 0 m l を添加し、窒素気流下 3 0 分間攪拌した後、重合液をメタノール 1.5 リットルに注ぎ、ポリマーを析出させた後 1 晩マグネチックスターラーで攪拌した。ポリマーをガラスフィルターで濾取し、減圧下、8  
5 0 °C で 1 0 時間乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合ポリマー 2.38 g を得た。GPC 分析の結果数平均分子量は 3.88 万であり、 $M_w/M_n$  は 1.18 (ポリエチレン換算) であった。また、IR 分析より 1-ブテン導入量 11.3 モル% であった。

### 実施例 3 7

10 十分に窒素置換した内容積 500 m l のガラス製オートクレーブにトルエン 200 m l および 1-ヘキセン 50 m l を装入し、攪拌しながら液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、チタン化合物 (1) を 0.0025 mmol 加え重合を開始した。エ  
15 チレンを吹き込みながら 25 °C で 5 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、少量の塩酸を溶解させたメタノールに反応物を投入してポリマーを析出後、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを 130 °C で 10 時間減圧乾燥し、エチレン・ヘキセン共重合体を 0.304 g 得た。チタン 1  
20 mmol 当たりの重合活性は 1.46 kg であった。得られた重合体の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 95,600 であり、 $M_w/M_n$  は 1.17 であり、ヘキセン含量は 2.7 モル% であった。

### 実施例 3 8

チタン化合物 (1) を 0.001 mmol、トルエンを 225 m l、

1-ヘキセンを25 mlに変更したほかは実施例37と同様に行った。  
エチレン・ヘキセン共重合体を0.241 g得た。チタン1 mmol  
当たりの重合活性は2.89 kgであった。得られた重合体の数平均  
分子量 ( $M_n$ ) は152,000であり、 $M_w/M_n$ は1.22であ  
5 り、ヘキセン含量は1.7モル%であった。

#### 実施例39

十分に窒素置換した内容積500 mlのガラス製オートクレーブ  
にトルエン250 mlを入れ、一旦液相および気相をエチレンで飽  
和し、次いで気相のみを窒素置換した。メチルアルミノキサンをア  
10 ルミニウム原子換算で2.5 mmol、引き続き、チタン化合物  
(1)を0.01 mmolを加え重合を開始した。25℃で5分間反  
応させた後、少量のメタノールを加えて反応を停止した。塩酸およ  
び大量のメタノールを加えてポリマーを析出させた。ポリマーを濾  
過しメタノールで洗浄後、減圧乾燥してポリエチレン (PE) を0.  
15 800 g得た。得られたポリエチレンの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP  
換算) は115,000であり、 $M_w/M_n$ は1.10であった。ポリ  
マー収量から換算すると系内のエチレンは定量的に消費されていた。

#### 実施例40

実施例39において、エチレンを25℃で5分間反応させ完全に  
20 消費した後に、プロピレンガス (30リットル/h) を吹き込みな  
がら20分間反応させ、プロピレンを遮断してさらに280分間反  
応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を  
含むメタノール1リットルに反応物を加えてポリマーを析出させた。  
ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧

乾燥してポリマーを1.135 g 得た。得られたポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP換算) は136,000であり、 $M_w/M_n$ は1.15であり、プロピレン含量は14.6モル%であった。

実施例39で製造したポリエチレンブレポリマーと比較して、分子  
5 量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中にプロピレンが取り込まれていることから、ポリエチレン-ポリプロピレンジブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。

#### 実施例41

実施例39において、エチレンを25℃で5分間反応させた後に、  
10 エチレンガス (25リットル/h) およびプロピレンガス (75リットル/h) を吹き込みながら3分間反応させ、混合ガスを遮断してさらに3分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール1リットルに反応物を加えてポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、13  
15 0℃にて10時間減圧乾燥してポリマー 1.700 g を得た。得られたポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP換算) は211,000であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は1.16であり、プロピレン含量は6.4モル%であった。

実施例39で製造したポリエチレンブレポリマーと比較して、分  
20 子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中にプロピレンが取り込まれていることから、ポリエチレン-エチレン・プロピレンジブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。分子量および全ポリマー中のプロピレン含量から計算した第二ブロック成分 (エチレン・プロピレン共重合体部分) のプロピレン含量は1

4.6 モル %であった。

#### 実施例 4 2

実施例 3 9 において、エチレンを 2.5℃で 5 分間反応させた後に、エチレンガス (2.5 リットル/h) およびプロピレンガス (7.5 リットル/h) を吹き込みながら 3 分間反応させ、混合ガスを遮断してさらに 3 分間反応させた。続けてプロピレン (3.0 リットル/h) を 20 分間吹き込みながら反応させ、プロピレンを遮断してさらに 280 分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール 1 リットルに反応物を加えてポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて 10 時間減圧乾燥してポリマーを 1.814 g 得た。得られたポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP 換算) は 235,000 であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.15 であり、プロピレン含量は 14.1 モル %であった。

実施例 4 1 で製造したポリエチレン-エチレン・プロピレンジブロック共重合体プレポリマーと比較して、分子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中のプロピレン含量が増加していることから、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-ポリプロピレンブロックトリブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。またプロピレン含量の増加は、本実施例で導入された第 3 ブロック成分がポリプロピレンであると仮定した計算値と一致した。

#### 実施例 4 3

実施例 3 9 において、エチレンを 2.5℃で 5 分間反応させた後に、エチレンガス (2.5 リットル/h) およびプロピレンガス (7.5 リットル/h) を吹き込みながら 3 分間反応させ、混合ガスを遮断し

てさらに3分間反応させた。続けてエチレンガス(100リットル/h)を吹き込みながら1分間反応させ、少量のメタノールを加えて反応を停止した。少量の塩酸を含むメタノール1リットルに反応物を加えて攪拌し、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥してポリエチレン-エチレン/プロピレン共重合体-LLDPEブロックポリマーを1.998g得た。得られたポリマーの数平均分子量( $M_n$ 、PP換算)は272,000であり、 $M_w/M_n$ は1.13であり、プロピレン含量は6.6モル%であった。

10 実施例41で製造したポリエチレン-エチレン・プロピレンジブロック共重合体プレポリマーと比較して、分子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中のエチレン含量が増加していることから、ポリエチレン-エチレン・プロピレン共重合体-LLDPEトリブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。分子量および全ポリマー中のプロピレン含量から計算した第三ブロック成分(LLDPE部分)のプロピレン含量は7.3モル%であった。

#### 実施例44

実施例39において、触媒量を0.02mmolに変更したほかは同様にして重合を行った。ポリエチレン(PE)を0.800g得た。  
20 選られたポリエチレンの数平均分子量( $M_n$ 、PP換算)は78,200、分子量分布( $M_w/M_n$ )は1.14であった。

さらにこの例においてエチレンを25℃で5分間反応させた後に、エチレンガス(20リットル/h)およびブテンガス(80リットル/h)を吹き込みながら3分間反応させ、混合ガスを遮断してさらに

3 分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール 1 リットルに反応物を加えて攪拌し、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥してポリエチレン-エチレン/ブテン共重合体ブロックポリマーを1.416 g 得た。ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP換算) は120,600、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は1.13であった。全ポリマー中のブテン含量は1.9モル%であった。

実施例 39 で製造したポリエチレンプレポリマーと比較して、分子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中にブテンが取り込まれていることから、ポリエチレン-LLDPE ジブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。分子量及び全ポリマー中のブテン含量から計算した第二ブロック成分 (LLDPE 部分) のブテン含量は5.6モル%であった。

#### 実施例 45

15 実施例 39 において、エチレンを25℃で5分間反応させた後に、エチレンガス (20リットル/h) およびブテンガス (80リットル/h) を吹き込みながら3分間反応させ、混合ガスを遮断してさらに3分間反応させた。続けてエチレンガス (100リットル/h) を吹き込みながら1分間反応させ、少量のメタノールを加えて  
20 反応を停止した。少量の塩酸を含むメタノール 1 リットルに反応物を加えて攪拌し、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥してポリエチレン-LLDPE-HDPE ブロックポリマーを1.921 g 得た。得られたポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ 、PP換算) は141,400、分

子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.14 であった。全ポリマー中のブテン含量は 2.0 モル% であった。

実施例 44 で製造したポリエチレン-LLDPE ジブロック共重合体プレポリマーと比較して、分子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中のエチレン含量が変化していることから、ポリエチレン-LLDPE-HDPE トリブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。分子量及び全ポリマー中のブテン含量から計算した第三ブロック成分 (HDPE 部分) のブテン含量は 2.6 モル% であった。

#### 10 実施例 46

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を入れ、25℃にて液相および気相をプロピレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 2.5 mmol、引き続き、チタン化合物 (1) を 0.01 mmol 加え重合を開始した。25℃にて180分間反応させた後に少量のメタノールを加えて反応を停止した。少量の塩酸を含むメタノール 1 リットルに反応物を加えて攪拌し、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて8時間減圧乾燥してポリプロピレンを 0.100 g 得た。得られた重合体の数平均分子量 ( $M_n$ 、PP 換算) は 17,200 であり、 $M_w/M_n$  は 1.15 であった。

#### 実施例 47

実施例 46 において、プロピレンを 180 分間反応させた後、さらにエチレンガス (20 リットル/h) を吹き込みながら 3 分間反



応させ、少量のメタノールを加えて反応を停止した。少量の塩酸を含むメタノール 1 リットルに反応物を加えて攪拌し、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、減圧乾燥してポリプロピレン-エチレン・プロピレン共重合体ブロックポリマーを  
5 0.481 g 得た。得られた重合体の数平均分子量 ( $M_n$ 、PP 換算) は 99,000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.06 であり、エチレン含量は 70.9 モル%であった。

実施例 46 で製造したポリプロピレンプレポリマーと比較して、分子量分布が狭いまま分子量が増大し、ポリマー中にエチレンが取り込まれていることから、ポリプロピレン-エチレン・プロピレンジブロック共重合体が定量的に生成していることが確認できた。分子量および全ポリマー中のプロピレン含量から計算した第二ブロック成分 (エチレン・プロピレン共重合体部分) のエチレン含量は 18.4 モル%であった。

#### 15 実施例 48

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレープに、トルエン 250 ml を装入し、プロピレンを 100 リットル/h r で流通させて系内を飽和させた。次いでメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 2.5 mmol、さらにチタン化合物  
20 (1) を 0.02 mmol 加えて室温 (24℃) で重合を開始した。5 時間重合させた後、プロピレンの供給を停止して、エチレンの供給を 1.5 リットル/h r で開始した。室温で 40 分間重合させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。得られた重合スラリーは全量をメタノール 1.5 リットル中に投入し、少

量の塩酸を加えた後に濾過してポリマーを採取した。得られたポリマーはメタノールで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。乾燥後のポリマー収量は2.53gであった。このポリマーをGPCで測定した結果、数平均分子量は160,300であり、 $M_w/M_n$ は1.51であった。

得られたポリマーのうち50mgを110℃でオルトジクロロベンゼン/重水素ベンゼンの混合溶媒（混合比は体積比で8/1）0.5mlに溶解させて、J E O L社製LA500型核磁気共鳴装置を用いて125.8MHzでプロトン完全デカップルモードで以下の条件によって測定した。

Pulse angle 45°, Pulse repetition 5.5 sec., Spectral width 22000Hz, Number of scans 16000, Temperature 120°C, Data points 32K.

その結果、モノマー単位 $M^1$ をエチレン、モノマー単位 $M^2$ をプロピレンとした場合、 $[M^1]$ は59.7モル%であり、 $[M^2]$ は40.3モル%であり、 $[M^1 \cdot M^2]$ は43.4モル%であり、 $[M^1 \cdot M^1]$ は38.1モル%であり、 $[M^2 \cdot M^2]$ は18.6モル%であり、 $[M^1 \cdot M^2] / (2 \times [M^1] \times [M^2])$ の値は0.90であり、 $[M^1 \cdot M^2]^2 / (4 \times [M^1 \cdot M^1] \times [M^2 \cdot M^2])$ の値は0.66であった。

また、 $n$ 個連続するメチレンの $n$ の分布は以下の通りであった。

$[n=1] = 37.87$ モル%、

$[n=2] = 14.59$ モル%、

$[n=3] = 9.96$ モル%、

$[n=4] = 6.94$ モル%、

$[n = 5] = 7.41$  モル％、

$[n \geq 6] = 23.23$  モル％

$n = 3, 5, 6$  以上のメチレンは、それぞれ孤立したモノマー単位  $M^1$ 、2つだけ連続したモノマー単位  $M^1$ 、3つ以上連続したモノマー単位  $M^1$  が検出されていることを示している。

#### 実施例 4 9

十分に窒素置換した内容積  $500\text{ ml}$  のガラス製オートクレープに乾燥トルエン  $250\text{ ml}$  を装入し、プロピレンを  $100$  リットル/h で  $20$  分間流通した後、重合温度を  $25^\circ\text{C}$  に保ち、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で  $5.00\text{ mmol}$  を加えた。続いてチタン化合物 (1) を  $0.05\text{ mmol}$  添加すると共に、エチレンとプロピレンとの混合ガス (エチレン:  $35$  リットル/h、プロピレン:  $65$  リットル/h) に切り替え、 $3$  分  $20$  秒間攪拌した後、イソブチルアルコール  $20\text{ ml}$  を添加し反応を停止させた。引き続き  $1\text{ N}$  塩酸水  $10\text{ ml}$  を添加し、窒素気流下  $30$  分間攪拌した後、重合液をメタノール  $1.5$  リットルに注ぎ、ポリマーを析出させた後  $1$  晩マグネチックスターラーで攪拌した。ポリマーをガラスフィルターで濾取し、減圧下、 $80^\circ\text{C}$  で  $10$  時間乾燥し、エチレン・プロピレン共重合ポリマー  $1.19\text{ g}$  を得た。GPC 分析の結果  $M_n = 25,100$  であり、 $M_w/M_n$  は  $1.07$  であった。また、IR 分析よりプロピレン導入量  $24.4$  モル％であった。

#### 実施例 5 0

十分に窒素置換した内容積  $500\text{ ml}$  のガラス製オートクレープに乾燥トルエン  $250\text{ ml}$  を装入し、プロピレンを  $100$  リットル

／hで20分間流通した後、重合温度を25℃に保ち、メチルアル  
ミノキサンをアルミニウム換算で5.00 mmolを加えた。続いて  
チタン化合物（1）を0.05 mmol添加すると共に、エチレンと  
プロピレンとの混合ガス（エチレン：35リットル／h、プロピレ  
5   ン：65リットル／h）に切り替え、3分20秒間攪拌した後、組  
成の異なるエチレンとプロピレンとの混合ガス（エチレン：60リ  
ットル／h、プロピレン：40リットル／h）に切り替え、さらに  
1分50秒間攪拌した後、イソブチルアルコール20 mlを添加し  
反応を停止させた。引き続き1 N塩酸水10 mlを添加し、窒素気  
10   流下30分間攪拌した後、重合液をメタノール1.5リットルに注ぎ、  
ポリマーを析出させた後1晩マグネチックスターラーで攪拌した。  
ポリマーをグラスフィルターで濾取し、減圧下、80℃で10時間  
乾燥し、A-Bジブロック共重合体2.29 gを得た。GPC分析の  
結果、数平均分子量は40,600であり、 $M_w/M_n$ は1.09であ  
15   った。また、IR分析よりプロピレン導入量23.1モル％であった。

#### 実施例 5 1

十分に窒素置換した内容積500 mlのガラス製オートクレーブ  
に乾燥トルエン250 mlを装入し、プロピレンを100リットル  
／hで20分間流通した後、重合温度を25℃に保ち、メチルアル  
20   ミノキサンをアルミニウム換算で5.00 mmolを加えた。続いて  
チタン化合物（1）を0.05 mmol添加すると共に、エチレンと  
プロピレンとの混合ガス（エチレン：35リットル／h、プロピレ  
ン：65リットル／h）に切り替え、3分20秒間攪拌した後、組  
成の異なる（エチレン：60リットル／h、プロピレン：40リッ

トル／h) に切り替え、さらに 1 分 5 0 秒間攪拌した後、エチレン  
ガス 1 0 0 リットル／h に切り替え更に 1 分 1 0 秒間攪拌した後、  
イソブチルアルコール 2 0 m l を添加し反応を停止させた。引き続  
き 1 N 塩酸水 1 0 m l を添加し、窒素気流下 3 0 分間攪拌した後、  
5 重合液をメタノール 1 . 5 リットルに注ぎ、ポリマーを析出させた後  
1 晩マグネチックスターラーで攪拌した。ポリマーをグラスフィル  
ターで濾取し、減圧下、8 0 °C で 1 0 時間乾燥し、A - B - C トリ  
ブロック共重合体 3 . 7 9 g を得た。G P C 分析の結果、数平均分子  
量は 5 9 , 0 0 0 であり、Mw / Mn は 1 . 1 1 であった。また、I  
10 R 分析よりプロピレン導入量 1 9 . 5 モル% であった。

#### 実施例 5 2

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のガラス製オートクレープ  
にトルエン 2 5 0 m l を装入し、液相および気相をエチレンで飽和  
させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で  
15 1 . 2 5 m m o l 、引き続き、チタン化合物 ( 2 ) を 0 . 0 0 0 2 m  
m o l 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、5 0 °C  
で 2 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重  
合を停止した。重合終了後、反応物に少量の塩酸および大量のメタ  
ノールを加えてポリマーを全量析出後、濾過した。ポリマーを 8  
20 0 °C 、1 0 時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン ( P E ) を 0 . 2 1  
3 g 得た。チタン 1 m m o l 当たりの重合活性は 3 . 2 0 k g であっ  
た。得られた P E の数平均分子量 ( Mn ) および重量平均分子量  
( Mw ) は各々 7 3 , 3 0 0 および 7 9 , 9 0 0 であり、Mw / Mn  
は 1 . 0 8 であった。

### 実施例 5 3

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、攪拌下、エチレン 100 リットル/h および水素 5 リットル/h を 10 分間吹き込んだ。その後、メ  
5 チルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、チタン化合物 (2) を 0.0002 mmol 加え重合を開始した。エチレンおよび水素を吹き込みながら、50℃で2分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物に少量の塩酸および大量のメタノールを加えて  
10 ポリマーを全量析出後、濾過した。ポリマーを 80℃、10 時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン (PE) を 0.195 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 2.93 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 59,500 および 69,700 であり、 $M_w/M_n$  は 1.17 であった。

### 15 実施例 5 4 ~ 5 8

触媒量、水素流量、重合時間を表 3 に記載のように変えたこと以外は実施例 5 3 と同様にして重合を行った。重合活性および得られたポリマーの分子量、分子量分布を表 3 に示す。水素の添加量を増やすと分子量が低下すること、重合時間を延長しても生成するポリ  
20 マーの分子量がほとんど増加しないことから水素が連鎖移動剤として作用していることが確認された。また重合時間を延長した場合でもその重合活性が低下していないことから、連鎖移動反応によって生成した活性種によってさらに重合が進行していることも確認された。

表 3

実施例	チタン化合物 量 (mmol)	MAO 量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min.)	τ/τ <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> (L/h)	収量 (g)	活性 (kg/mmol·Ti·h)	Mn (×10 <sup>4</sup> )	Mw (×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn
53	2	0.002	50	2	1/10	なし	0.213	3.20	7.37	7.99	1.08
54	2	0.002	50	2	1/10	5	0.195	2.93	5.95	6.97	1.17
55	2	0.002	50	2	1/10	10	0.180	2.70	4.28	5.59	1.31
56	2	0.002	50	2	1/10	20	0.170	2.55	2.82	4.27	1.52
57	2	0.001	50	5	1/10	20	0.203	2.44	3.55	5.78	1.63
58	2	0.001	50	15	1/10	20	0.612	2.45	3.93	6.69	1.70

### 実施例 5 9

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、ジエチル亜鉛 0.08 mmol、引き続き、チタン化合物 (2) を 0.002 mmol 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、50℃で2分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物に少量の塩酸および大量のメタノールを加えてポリマーを全量析出後、  
10 濾過した。ポリマーを 80℃、10 時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン (PE) を 0.209 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 3.14 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 51,500 および 70,300 であり、 $M_w/M_n$  は 1.37 であった。

### 15 実施例 6 0 ~ 6 2

ジエチル亜鉛の量、重合時間を表 4 に記載したように変更したこと以外は実施例 6 0 と同様にして重合を行った。重合活性および得られたポリマーの分子量、分子量分布を表 4 に示す。

亜鉛化合物の添加量を増やすと分子量が低下すること、重合時間を延長しても生成するポリマーの分子量がほとんど増加しないことから亜鉛化合物が連鎖移動剤として作用していることが確認された。また重合時間を延長した場合でもその重合活性が低下していないことから、連鎖移動反応によって生成した活性種によってさらに重合が進行していることも確認された。



表 4

実施例	チタン化合物 量 (mmol)	MAO 量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min.)	τ/γ-	Et <sub>2</sub> Zn (mmol)	収量 (g)	活性 (kg/mmol·M·h)	Mn (×10 <sup>4</sup> )	Mw (×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn
59	(2)	0.002	1.25	50	2	17/7	0.08	0.209	5.15	7.03	1.37
60	(2)	0.002	1.25	50	2	17/7	0.16	0.209	4.18	6.06	1.45
61	(2)	0.002	1.25	50	5	17/7	0.16	0.511	8.17	12.6	1.54
62	(2)	0.002	1.25	50	15	17/7	0.16	1.324	11.2	19.0	1.69

### 実施例 6 3

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、チタン化合物 (3) を 0.002 mmol 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、50℃で 10 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物に少量の塩酸および大量のメタノールを加えてポリマーを析出後、ろ過してメタノールで洗浄した。

10 ポリマーを 80℃で 10 時間減圧乾燥した後、ポリエチレン (PE) を 0.247 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 0.74 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 88,500 および 98,800 であり、 $M_w/M_n = 1.12$  であった。

### 15 実施例 6 4

実施例 6 3 において、チタン化合物 (3) を 0.001 mmol、重合時間を 15 分に変更したほかは同様にして重合を行ない、ポリエチレン (PE) を 0.161 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 0.64 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 145,000 および 167,000 であり、 $M_w/M_n = 1.15$  であった。

20

### 比較例 1

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、液相および気相をエチレンで飽和

させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で  
1.25 mmol、引き続き、ジルコノセンジクロライドを0.00  
05 mmol 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、  
25℃で0.5分間反応させた後、少量のメタノールを添加すること  
5 により重合を停止した。重合終了後、反応物に少量の塩酸および大  
量のメタノールを投入してポリマーを全量析出後、ガラスフィルタ  
ーで濾過した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポ  
リエチレン (PE) を0.229 g 得た。ジルコニウム1 mmol 当  
たりの重合活性は55.0 kg であった。得られたPEの数平均分子  
10 量は114,000であり、 $M_w/M_n$ は1.99であった。

#### 比較例 2

比較例1において、重合時間を1分間に変更したほかは同様にし  
て重合を行った。ポリエチレン (PE) を0.433 g 得た。ジルコ  
ニウム1 mmol 当たりの重合活性は52.0 kg であった。得られ  
15 たPEの数平均分子量は136,000であり、 $M_w/M_n$ は2.2  
6であった。

#### 比較例 3

比較例1において、ジルコニウム化合物の代わりにチタン化合物  
(9) を0.00025 mmol、重合時間を1分に変更したほかは  
20 同様に重合を行ない、ポリエチレン (PE) を0.253 g 得た。チ  
タン1 mmol 当たりの重合活性は60.7 kg であった。得られた  
PEの数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々  
184,000および370,000であり、 $M_w/M_n = 2.01$ で  
あった。

比較例 4

比較例 1 において、ジルコニウム化合物の代わりにチタン化合物 (10) を 0.0005 mmol、重合時間を 1 分に変更したほかは同様に重合を行ない、ポリエチレン (PE) を 0.267 g 得た。チタン 1 mmol 当たりの重合活性は 32.0 kg であった。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) は各々 129,000 および 229,000 であり、 $M_w/M_n = 1.78$  であった。

比較例 5

10 十分に窒素置換した内容積 100 ml の反応器にトルエン 50 ml を装入し、0℃に冷却して液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0.0125 mmol、続けてハフニウム化合物 (11) を 0.0125 mmol 加えて重合を開始した。常圧のエチレン雰囲気下、0℃で 1 分間反応させた後に少量のメタノールを加えて重合を停止した。反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを析出させ、ろ過した後にメタノールで洗浄した。80℃で 10 時間減圧乾燥してポリエチレン (PE) を 0.290 g 得た。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 132,400 であり、 $M_w/M_n = 1.85$  であった。

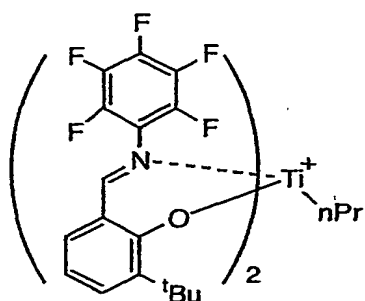
比較例 6

実施例 5 において、ハフニウム化合物 (12) およびジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.005 mmol、重合温度を 50℃に変更したほかは同様に重合を行

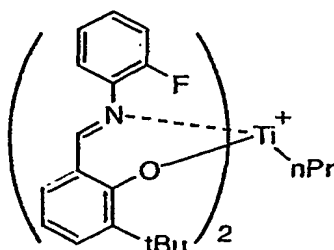
なった。ポリエチレン (PE) を 0.148 g 得た。得られた PE の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 98,800 であり、 $M_w/M_n = 1.91$  であった。

### 錯体構造パラメータ計算例

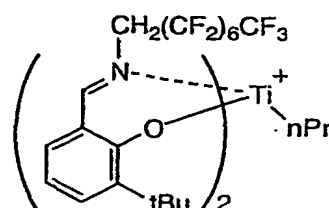
5



(1)

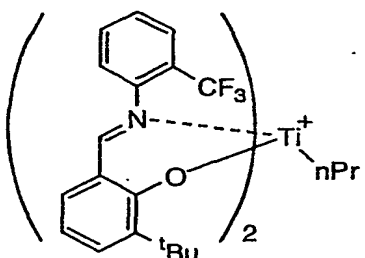


(4)

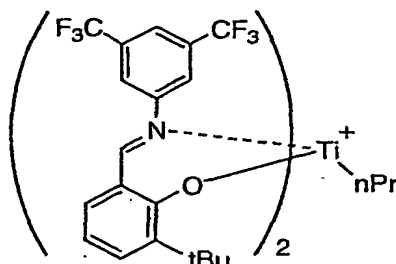


( 5 )

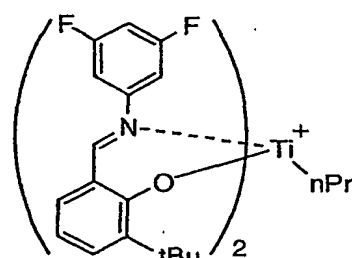
10



( 8 )



(9)



(10)

15

各触媒の  $H^B-Z$  間距離 ( $r(H^B-Z)$ ) および静電相互作用エネルギー ( $E^S(H^B-Z)$ )

化合物	(1)	(4)	(5)	(8)	(9)	(10)
$r(H^B-Z)$ (Å)	2.275	2.329	2.234	2.498	4.246	4.812
$ES_p(H^B-Z)$ (KJ/mol)	-37.1	-41.1	-42.9	-33.1	-12.0	-10.1

## 請 求 の 範 囲

1.

炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオ  
レフィンの重合体であって、数平均分子量が 500 以上で、 $M_w/M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) が 1.5 以下であ  
ることを特徴とするオレフィン重合体。

2.

ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、  
ポリプロピレン、ポリブテン、エチレンと炭素原子数 3 ～ 20 のオレ  
フィン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の  
オレフィンとの共重合体、プロピレンと炭素原子数 4 ～ 20 のオレフ  
イン、ジエンおよび環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオ  
レフィンとの共重合体である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重  
合体。

3.

エチレンの重合体であって、数平均分子量が 110,000 以上で  
ある請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合体。

4.

炭素原子数 3 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオ  
レフィンの重合体であって、融点が 70℃ 以上である請求の範囲第 1  
項に記載のオレフィン重合体。

5.

プロピレンまたはブテンの重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定し

たラセミダイアド（ $r$ ）が 0.85 以上である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合体。

6.

エチレン・プロピレン共重合体であって、エチレン含量が 60 モル % 以上である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合体。

7.

炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 2 種のオレフィン共重合体であって、数平均分子量が 500 以上であり、ポリマー連鎖中で 2 種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマーであることを特徴とするオレフィン重合体。

8.

$M_w / M_n$ （ $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量）が 2.5 以下である請求の範囲第 7 項に記載のオレフィン重合体。

9.

エチレンと炭素原子数 3 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとの共重合体であって、エチレン含量が 30 モル % 以上である請求の範囲第 8 項に記載のオレフィン重合体。

10.

炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれるモノマー単位  $M_1$  と、該モノマー単位  $M_1$  とは異なる少なくとも 1 種のモノマー単位  $M_2$  とからなるオレフィン共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定した  $[M_1 \cdot M_2]$ 、 $[M_1 \cdot M_1]$ 、 $[M_2 \cdot M_2]$ 、 $[M_1]$  および  $[M_2]$  が下記の関係を満たすことを特徴とするオレフィン重合体。

$$1 > [M_1 \cdot M_2] / (2 \times [M_1] \times [M_2])$$

$$1 > [M_1 \cdot M_2]^2 / (4 \times [M_1 \cdot M_1] \times [M_2 \cdot M_2])$$

(式中、 $[M_1]$  はモノマー単位  $M_1$  のモル分率、 $[M_2]$  はモノマー  $M_2$  のモル分率、 $[M_1 \cdot M_2]$  はモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_1 \cdot M_1]$  はモノマー単位  $M_1$  とモノマー単位  $M_1$  とが隣接するユニットのモル分率、 $[M_2 \cdot M_2]$  はモノマー単位  $M_2$  とモノマー単位  $M_2$  とが隣接するユニットのモル分率を示す。)

1 1.

$M_w / M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) が 2.

10 5 以下である請求の範囲第 10 項に記載のオレフィン重合体。

1 2.

ポリマー鎖中に、孤立したモノマー単位  $M_1$  と 2 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖とがいずれも  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出される請求の範囲第 11 項に記載のオレフィン重合体。

15 1 3.

ポリマー鎖中に、2 個の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖および 3 個以上の連続するモノマー単位  $M_1$  の連鎖がともに  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出される請求の範囲第 11 項に記載のオレフィン重合体。

1 4.

20 前記モノマー単位  $M_1$  がエチレン単位である請求の範囲第 11 項ないし第 13 項のいずれかに記載のオレフィン重合体

1 5.

2 個以上の連続するメチレン基の連鎖が  $^{13}\text{C}$ -NMR で検出され、2 個の連続するメチレン基の連鎖および 3 個以上の連続するメチレン



基の連鎖がともに検出される請求の範囲第11項ないし第14項のいずれかに記載のオレフィン重合体。

16.

(i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、

(ii) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロックと

を含むブロック共重合体であることを特徴とするオレフィン重合体。

10 17.

各隣接する重合体ブロックが異なる2個以上の重合体ブロックからなり、数平均分子量が500以上であり、 $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が2.5以下である請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合体。

15 18.

2個の重合体ブロックからなるジブロック共重合体であって、 $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が1.35未満である請求の範囲第16項に記載のオレフィン重合体。

19.

20 3個の重合体ブロックからなるトリブロック共重合体であって、 $M_w/M_n$  が1.80未満である請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合体。

20.

4個以上の重合体ブロックからなるマルチブロック共重合体であつ

て、 $M_w/M_n$ が2.00未満である請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合体。

## 21.

前記重合体ブロックが、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖  
5 状低密度ポリエチレン、エチレンと炭素原子数3～20のオレフィン、  
ジエン、環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つ以上のオレフィ  
ンとの共重合体、アタクティックポリプロピレン、アイソタクティッ  
クポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、プロピレ  
ンと炭素原子数4～20のオレフィン、ジエン、環状オレフィンから  
10 選ばれる少なくとも1つ以上のオレフィンとの共重合体および請求の  
範囲第11項に記載のオレフィン重合体から選ばれる請求の範囲第1  
7項に記載のオレフィン重合体。

## 22.

ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、  
15 エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレ  
ン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、アタクティッ  
クポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、プロピレ  
ン・ブテン共重合体およびプロピレン・ヘキセン共重合体から選ばれ  
る2個の重合体ブロックからなるジブロック共重合体である請求の範  
20 囲第17項に記載のオレフィン重合体。

## 23.

ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、  
エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレ  
ン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、アタクティッ

クポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、プロピレン・ブテン共重合体およびプロピレン・ヘキセン共重合体から選ばれる3個の重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合体。

5 24.

下記重合体ブロック(a)、重合体ブロック(b)および重合体ブロック(c)から選ばれる重合体ブロックからなるブロック共重合体である請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合体；

(a) エチレンから得られる重合体ブロック、

10 (b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック、

(c) 炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

25.

15 前記重合体ブロック(a)を少なくとも1個含有し、該重合体ブロック(a)は数平均分子量が110,000～10,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$  ( $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量)が1.5以下である請求の範囲第24項に記載のオレフィン重合体。

20 26.

主鎖の末端に官能基を有する請求の範囲第1項ないし第25項のいずれかに記載のオレフィン重合体。

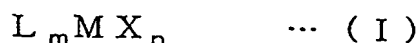
27.

請求の範囲第1項ないし第26項のいずれかに記載のオレフィン重

合体を含んでなることを特徴とする成形体。

28.

下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物であって、下記一般式 (I) 中の X の 1 つを n-プロピル基に置換したカチオン錯体について  
 5 密度汎関数法によって求めた  $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属 M と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と  $\beta$  位の水素との距離が 3.0 Å 以下かつ静電エネルギーが  $-10 \text{ kJ/mol}$  以下である遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンを重合して請求の範囲第 1 項、第 7 項、第 1  
 10 0 項または第 16 項のいずれかに記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法；



(式中、M は周期表第 3 ~ 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、

m は 1 ~ 5 の整数を示し、

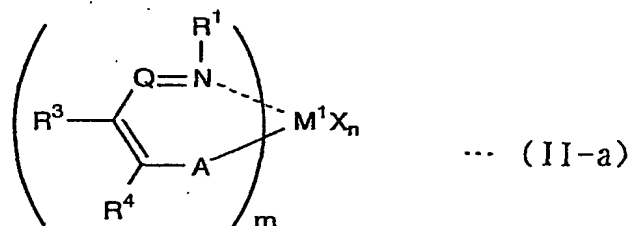
15 n は M の価数を満たす数であり、

L は中心金属 M に配位する配位子であって、中心金属 M に直接結合を持たないヘテロ原子を有する配位子であり、

X は酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リ  
 20 ン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の場合は、X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

29.

下記一般式 (II-a) または (II-b) で表され、下記一般式 (II-a) または (II-b) 中の X の 1 つを n-プロピル基に置換したカチオン錯体について密度汎関数法によって求めた  $\beta$ -アゴスティック構造において、中心金属 M と直接結合を持たない最近接のヘテロ原子と  $\beta$  位の水素との距離が 3.0 Å 以下かつ静電エネルギーが  $-10 \text{ kJ/mol}$  以下である遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に請求の範囲第 1 項、第 7 項、第 10 項または第 16 項のいずれかに記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法；



15 (式中、 $M^1$  は周期表第 3 ~ 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $m$  は、1 ~ 5 の整数を示し、

Q は窒素原子または置換基  $R^2$  を有する炭素原子を示し、

A は酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基  $R^5$  を有する窒素原子を示し、

20  $R^1$  は 1 個以上のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を 1 個以上有する炭化水素基を示し、

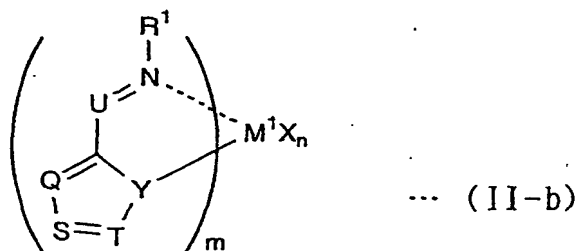
$R^2 \sim R^5$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、

ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $m$ が2以上のときは $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^2 \sim R^5$ のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^2 \sim R^5$ のうち1個の基とが連結されていてもよく、

$n$ は $M^1$ の価数を満たす数であり、

$X$ は酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

15



20 (式中、 $M^1$ は周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $m$ は、1～5の整数を示し、

$Y$ は窒素原子またはリン原子を示し、

$U$ は置換基 $R^6$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

$Q$ は置換基 $R^7$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、

Sは置換基 $R^8$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、  
Tは置換基 $R^9$ を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、  
 $R^1$ は少なくとも1個のヘテロ原子を有する炭化水素基またはヘテロ原子含有基を少なくとも1個有する炭化水素基を示し、

- 5  $R^6 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに  
10 連結して環を形成していてもよく、 $m$ が2以上のときは $R^1$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、いずれか1つの配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$ のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^6 \sim R^9$ のうち1個の基とが連結されていてもよく、

- 15  $n$ は $M^1$ の価数を満たす数であり、

- Xは酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合は、  
20 Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

30.

上記一般式(II-a)または(II-b)において、 $R^1$ が芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基であって、フェニル基

の場合には、窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にハロゲン原子もしくはハロゲン含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所に1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素含有基、臭素含有基およびヨウ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂環族炭化水素基である遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に請求の範囲第1項、第7項、第10項または第16項のいずれかに記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

### 31.

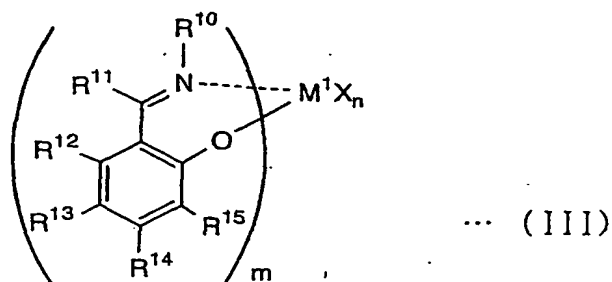
上記一般式(II-a)または(II-b)において、 $R^1$ が窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にハロゲン原子もしくはハロゲン含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所に、1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素含有基、臭素含有基およびヨウ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基、ハロ



ゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも１種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも１種の置換基を有する脂肪族炭化水素基およびハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも１種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素原子数１～３０のハロゲン含有炭化水素基である遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に請求の範囲第１項、第７項、第１０項または第１６項のいずれかに記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

10 32.

下記一般式（III）で表される遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数２～２０のオレフィンを重合して請求の範囲第１項、第７項、第１０項または第１６項に記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法；



（式中、 $M^1$ は周期表第４～５族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $m$ は１または２を示し、

$R^{10}$ は芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基であって、フェニル基の場合には、窒素に結合した炭素原子の位置

- を1位としたときに、2位および6位の少なくとも1箇所にヘテロ原子もしくはヘテロ原子含有基から選ばれる1種以上の置換基を有しているか、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所にフッ素原子を除くヘテロ原子、1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、フッ素原子を除くヘテロ原子を含有する基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、フェニル基以外の芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基の場合には、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しており、
- 10  $R^{11} \sim R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、
- $R^{15}$  はハロゲン原子、ハロゲン含有基、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、
- 15  $n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、
- $X$  は、酸素原子、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $X$  で示される複数の基
- 20 は互いに結合して環を形成してもよく、また  $n$  が2以上の場合は、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。 ) 。

### 3 3 .

上記遷移金属化合物は、一般式 (III) において、 $R^{10}$  が窒素に結合した炭素原子の位置を1位としたときに、2位および6位の少なく

とも1箇所にはハロゲン原子もしくはハロゲン含有基から選ばれる1種以上の置換基を有するフェニル基、または3位、4位および5位の少なくとも1箇所に1個の炭素原子および2個以下のフッ素原子を含有するフッ素含有基、2個以上の炭素原子を含有するフッ素含有基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素含有基、臭素含有基およびヨウ素含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するフェニル基以外の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂肪族炭化水素基およびハロゲン原子、ハロゲン含有基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する脂環族炭化水素基から選ばれる炭素原子数1～30のハロゲン含有炭化水素基である請求の範囲第32項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

### 34.

- 15 請求の範囲第32項に記載の遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合して請求の範囲第7項、第10項または第16項に記載のオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

### 35.

- 20 請求の範囲第28項ないし第34項のいずれかに記載の遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に炭素原子数2～20のオレフィンを重合して重合体を製造し、次いで該重合体と官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

## 36.

請求の範囲第28項ないし第34項のいずれかに記載の遷移金属化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも2種の重合反応性の異なるオレフィン  
5    ンを共存させ、2種以上のモノマー組成が連続して変化するセグメントを含むテーパードポリマーを製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

## 37.

下記工程(1)および工程(2)、必要に応じて任意の回数工程  
10   (3)を行い複数の重合体ブロックが結合した構造からなるブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法；

(1) 請求の範囲第28項ないし第34項のいずれかに記載の遷移金属化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、  
15   重合体ブロックを製造する工程、

(2) 上記工程(1)で製造された重合体ブロックの存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、(1)で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程、

20   (3) 上記工程(1)で得られた重合体ブロックと(2)で得られた重合体ブロックとを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

## 38.

請求の範囲第36項または第37項に記載のオレフィン重合体の製造方法によりテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体を製造し、次いで該共重合体と官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

## 39.

オレフィンのリビング重合を進行させる重合触媒の存在下にオレフィンを重合し、系内で生成した触媒と生成ポリマー鎖の結合を連鎖移動反応によって切断することで得られる触媒を用いてさらにオレフィンの重合を行うことを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

## 40.

前記の連鎖移動反応を、水素、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機ケイ素化合物、有機カドミウム化合物および有機鉛化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて進行させる請求の範囲第39項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 41.

オレフィン重合触媒が請求の範囲第28項ないし第34項のいずれかに記載された触媒である請求の範囲第39項または第40項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 42.

オレフィン重合触媒が請求の範囲第28項ないし第34項のいずれかに記載された触媒であり、請求の範囲第1項、第7項、第10項ま

たは第 16 項のいずれかに記載のオレフィン重合体、テーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とする請求項 39 項または第 40 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

43.

- 5 連鎖移動反応前に得られるオレフィン重合体および連鎖移動反応後に得られるオレフィン重合体の少なくとも 1 つが、請求の範囲第 7 項、第 10 項または第 16 項のいずれかに記載のテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体である請求項 39 記載のオレフィン重合体の製造方法。

10 44.

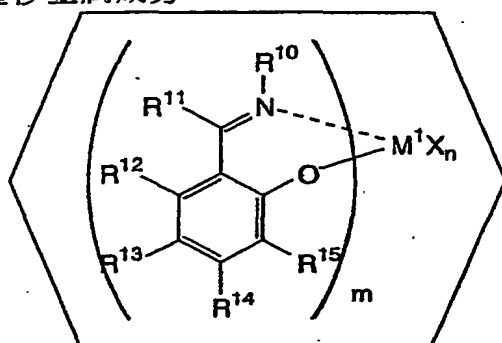
連鎖移動反応前に得られるオレフィン重合体および連鎖移動反応後に得られるオレフィン重合体の何れもが、請求の範囲第 7 項、第 10 項または第 16 項のいずれかに記載のテーパードポリマーまたはオレフィン系ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 39 記載のオ

- 15 レフィン重合体の製造方法。

1/1

図 1.

## 遷移金属成分



$M^1$  : 周期表第 4、5 族の遷移金属原子

$m$  : 1 または 2

$R^{10}$  : ヘテロ原子を 1 個以上有する炭化水素基

$R^{11} \sim R^{14}$  : 水素原子、炭化水素基等

$R^{15}$  : 炭化水素基、炭化水素置換シリル基

$n$  :  $M$  の価数を満たす数

$X$  : ハロゲン原子、炭化水素基等

## 有機金属成分

( 有機金属化合物 )

(有機アルミニウムオキシ化合物)

( イオン化イオン性化合物 )

オレフィン系  
リビングポリマー

## 第三成分

( 担 体 )

( 有機化合物成分 )

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 10/00, C08F 210/16, C08F 4/60, C08F 8/00, C08F 297/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14, C08F 293/00-297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-119316, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. 0044 to 0045 (Family: none)	1-6, 27-33
X	EP, 874005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 October, 1998 (28.10.98), Claims; example & CN, 1199052, A & KR, 98081756, A & JP, 11-315109, A	1-6, 27-33
X	EP, 206753, A1 (TOA Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 December, 1986 (30.12.86), Claims; example	1-6, 10-25, 27,
Y	& JP, 61-291603, A & US, 4695557, A	7-9, 26
X	WO, 91/12285, A1 (Exxon Chemical Patents Inc.), 22 August, 1991 (22.08.91), Claims; example	1-6, 10-25, 27
Y	& EP, 513216, A1 & JP, 5-503546, A	7-9, 26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 05 April, 2001 (05.04.01)

Date of mailing of the international search report  
 17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 94/21700, A1 (Exxon Chemical Patents Inc.), 29 September, 1994 (29.09.94), Claims; example & US, 5391629, A & EP, 738290, A1 & JP, 9-500150, A	1-6, 10-25, 27  7-9, 26
Y	EP, 603852, A1 (Phillips Petroleum Company), 29 June, 1994 (29.06.94), entire description, & JP, 7-18039, A	7-9
Y	JP, 50-139890, A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 08 November, 1975 (08.11.75), entire description, (Family: none)	7-9
Y	EP, 188915, A2 (TOA Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 July, 1986 (30.07.86), Claims & JP, 61-151202, A & US, 4717755, A	26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This International Searching Authority previously noticed the applicant that this international application includes three inventions, and the applicant has paid an additional fee for two inventions.

As a result of prior art search, however, it is considered that this international application includes 30 inventions as explained on the attached sheets of paper.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

As a result of prior art search, this international application is considered as including 30 inventions as follows:

(i) (Regarding claims 1-6, 26 and 27)

The inventions of these claims relate to an olefin polymer having a number-average molecular weight of 500 or above and a molecular weight distribution of 1.5 or below, and thus have a common matter in this respect. As a result of search, however, such a common matter has been proved to be not novel.

The common matter is not considered to be a technical feature that defines a contribution made over the prior art, so that among the inventions, there is no common special technical feature as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Thus, these claims include eight inventions.

(ii) (Regarding claims 7-9, 36, and 38)

The inventions of these claims relate to a tapered olefin copolymer or production processes thereof, and thus these claims form one invention only.

Although the production processes of claims 28-34 refer to claim 7, they are not considered to be particularly suitable for the production of the tapered olefin copolymer. Between a group of inventions of claims 28-34 and the invention of claim 7, therefore, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(iii) (Regarding claims 10-15)

The inventions of these claims relate to an olefin polymer having specific physical properties, and thus the claims form one invention only. This polymer is not limited to the tapered olefin polymer, so that there is no technical relationship between a group of inventions of claims 10-15 and the invention of claim 7 involving one or more of the same or corresponding technical features.

(iv) (Regarding claim 16)

The invention of this claim relates to an olefin block copolymer.

As a result of search, this block copolymer has been proved to be not novel, so that there is no technical relationship between the invention of claim 16 and any other invention involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(v) (Regarding claims 17-25)

The inventions of these claims relate to an olefin block copolymer having a molecular weight distribution of as narrow as 2.5 or below.

As a result of search, such a feature has been proved to be not novel. Accordingly, there is no technical relationship among the inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. Thus, these claims include nine inventions.

(vi) (Regarding claims 28-33)

The inventions of these claims relate to processes for producing olefin polymers set forth in claims 1, 7, 10 and 16 by the use of specific transition metal compounds.

As a result of search, however, the production of the olefin copolymer of claim 1 with the specific transition metal compound has been proved to be not novel.

Thus, there is no technical relationship among the inventions including one or more of the same or corresponding special technical features. Accordingly, these claims include six inventions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

(vi) (Regarding claims 28-33)

The inventions of these claims relate to processes for producing olefin polymers set forth in claims 1, 7, 10 and 16 by the use of specific transition metal compounds.

As a result of search, however, the production of the olefin copolymer of claim 1 with the specific transition metal compound has been proved to be not novel.

Thus, there is no technical relationship among the inventions including one or more of the same or corresponding special technical features. Accordingly, these claims include six inventions.

(vii) (Regarding claim 34)

Between the invention of this claim and that of claim 7, as pointed out in item (ii), there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(Regarding claim 35)

This invention has a special technical feature in that a polymer is produced by the use of a specific transition metal compound catalyst and then brought into contact with a compound having a functional group.

No other invention has this feature in common with the invention of claim 35.

(Regarding claim 37)

This invention has a special technical feature in respect of comprising steps (1) and (2).

No other invention has this feature in common with the invention of claim 37.

(Regarding claims 39-44)

The inventions of these claims relate to a process which comprises polymerizing an olefin in the presence of a catalyst causing living polymerization of an olefin, severing by chain transfer the bond formed in the reaction system between the catalyst and a formed polymer chain, and further polymerizing an olefin by the use of a catalyst obtained by the severing. Thus, claims 39-44 form one invention only.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 10/00, C08F 210/16, C08F 4/60, C08F 8/00, C08F 297/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14, C08F 293/00-297/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP, 2000-119316, A (三井化学株式会社) 25. 4月. 2000 (25.04.00) 特許請求の範囲, 段落0044-0045 (ファミリーなし)	1-6, 27-33
X	EP, 874005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 28. 10月. 1998 (28.10.98) 特許請求の範囲, 実施例 &CN, 1199052, A &KR, 98081756, A &JP, 11-315109, A	1-6, 27-33

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 206753, A1 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30. 12月. 1986 (30. 12. 86) 特許請求の範囲, 実施例	1-6, 10-25, 27,
Y	&JP, 61-291603, A &US, 4695557, A	7-9, 26
X	WO, 91/12285, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 22. 8月. 1991 (22. 08. 91) 特許請求の範囲, 実施例	1-6, 10-25, 27,
Y	&EP, 513216, A1 &JP, 5-503546, A	7-9, 26
X	WO, 94/21700, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 29. 9月. 1994 (29. 09. 94) 特許請求の範囲, 実施例	1-6, 10-25, 27
Y	&US, 5391629, A &EP, 738290, A1 &JP, 9-500150, A	7-9, 26
Y	EP, 603852, A1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 29. 6月. 1994 (29. 06. 94) 明細書全体 &JP, 7-18039, A	7-9
Y	JP, 50-139890, A (電気化学工業株式会社) 8. 11月. 1975 (08. 11. 75) 明細書全体 (ファミリーなし)	7-9
Y	EP, 188915, A2 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30. 7月. 1986 (30. 07. 86) 特許請求の範囲 &JP, 61-151202, A &US, 4717755, A	26



## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

国際調査期間は、当初、この国際出願は3つの発明からなる旨を出願人に通知し、出願人は2発明分の追加手数料を納付した。  
しかし、先行技術調査の結果、別紙に示すとおりこの国際出願は30の発明からなるものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

先行技術調査の結果、この出願は以下のとおり30の発明からなるものと認める。

(i) (請求の範囲1-6, 26, 27について)

これらは、数平均分子量が500以上、分子量分布が1.5以下のオレフィン重合体という点で共通するが、調査の結果、このような特徴点新規でないことが明らかとなった。

この共通点は先行技術に対して貢献を行う技術的特徴ではないから、PCT規則13.2の規定からみて、これらの請求の範囲の間に共通の特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、これらは8つの発明からなる。

(ii) (請求の範囲7-9, 36, 38について。)

これらは、テーパードオレフィン共重合体及びそれを製造する方法に関し、これらで1発明を形成する。

請求の範囲28-34の製造方法も請求の範囲7を引用しているが、これらはテーパードオレフィン共重合体を製造するのに特に適した方法とは認められないので、請求の範囲7との間に関連する特別な技術的特徴があるものとは認められない。

(iii) (請求の範囲10-15について)

これらは、特定の物性を有するオレフィン重合体に関し、これらで1発明を形成する。この重合体はテーパードオレフィン重合体とは限らないので、請求の範囲7との間に関連する特別な技術的特徴があるものとは認められない。

(iv) (請求の範囲16について)

これは、オレフィンブロック共重合体に関する。

調査の結果、オレフィンブロック共重合体は新規な事項ではないので、他の発明との間に関連する特別な技術的特徴は存在しない。

(v) (請求の範囲17-25について)

これは、分子量分布が狭い(2.5以下)のオレフィンブロック共重合体に関する。

調査の結果、このような特徴点も新規な事項ではないことが明らかとなった。

したがって、これらの間に関連する特別な技術的特徴は存在せず、これらは9つの発明からなる。

(vi) (請求の範囲28-33について)

これらは、特定の遷移金属化合物を用いて請求の範囲1, 7, 10, 16項に記載のオレフィン重合体を製造する方法に関する。

しかし、調査の結果、上記特定の遷移金属化合物を用いて請求の範囲1項に記載のオレフィン重合体を製造する特徴点新規でないことが明らかとなった。

したがって、これらの間に関連する特別な技術的特徴は存在せず、これらは6つの発明である。

(vii) (請求の範囲34について)

上記(ii)で指摘したとおり、この発明は請求の範囲7との間に関連する特別な技術的特徴がない。

(請求の範囲 35 について)

この発明の特別な技術的特徴は、特定の遷移金属化合物触媒を用いて重合体を製造し、さらに官能基含有化合物と接触させる点である。

この特徴点は他の発明との間で共通しない。

(請求の範囲 37 について)

この発明の特別な技術的特徴は、工程 (1), (2) を有する点である。

この特徴点は他の発明との間で共通しない。

(請求の範囲 39-44 について)

これらは、オレフィンのリビング重合を進行させる触媒の存在下にオレフィンを重合し、系内で生成した触媒と生成ポリマー鎖の結合を連鎖移動反応によって切断することで得られる触媒を用いてさらにオレフィンの重合を行う方法に関し、これらで 1 発明を形成する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 10/00, C08F 210/16, C08F 4/60, C08F 8/00, C08F 297/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14, C08F 293/00-297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-119316, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. 0044 to 0045 (Family: none)	1-6, 27-33
X	EP, 874005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 October, 1998 (28.10.98), Claims; example & CN, 1199052, A & KR, 98081756, A & JP, 11-315109, A	1-6, 27-33
X	EP, 206753, A1 (TOA Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 December, 1986 (30.12.86), Claims; example	1-6, 10-25, 27,
Y	& JP, 61-291603, A & US, 4695557, A	7-9, 26
X	WO, 91/12285, A1 (Exxon Chemical Patents Inc.), 22 August, 1991 (22.08.91), Claims; example	1-6, 10-25, 27
Y	& EP, 513216, A1 & JP, 5-503546, A	7-9, 26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 April, 2001 (05.04.01)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 94/21700, A1 (Exxon Chemical Patents Inc.), 29 September, 1994 (29.09.94), Claims; example & US, 5391629, A & EP, 738290, A1 & JP, 9-500150, A	1-6, 10-25, 27  7-9, 26
Y	EP, 603852, A1 (Phillips Petroleum Company), 29 June, 1994 (29.06.94), entire description, & JP, 7-18039, A	7-9
Y	JP, 50-139890, A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 08 November, 1975 (08.11.75), entire description, (Family: none)	7-9
Y	EP, 188915, A2 (TOA Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 July, 1986 (30.07.86), Claims & JP, 61-151202, A & US, 4717755, A	26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This International Searching Authority previously noticed the applicant that this international application includes three inventions, and the applicant has paid an additional fee for two inventions.

As a result of prior art search, however, it is considered that this international application includes 30 inventions as explained on the attached sheets of paper.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

## Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

As a result of prior art search, this international application is considered as including 30 inventions as follows:

(i) (Regarding claims 1-6, 26 and 27)

The inventions of these claims relate to an olefin polymer having a number-average molecular weight of 500 or above and a molecular weight distribution of 1.5 or below, and thus have a common matter in this respect. As a result of search, however, such a common matter has been proved to be not novel.

The common matter is not considered to be a technical feature that defines a contribution made over the prior art, so that among the inventions, there is no common special technical feature as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Thus, these claims include eight inventions.

(ii) (Regarding claims 7-9, 36, and 38)

The inventions of these claims relate to a tapered olefin copolymer or production processes thereof, and thus these claims form one invention only.

Although the production processes of claims 28-34 refer to claim 7, they are not considered to be particularly suitable for the production of the tapered olefin copolymer. Between a group of inventions of claims 28-34 and the invention of claim 7, therefore, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(iii) (Regarding claims 10-15)

The inventions of these claims relate to an olefin polymer having specific physical properties, and thus the claims form one invention only. This polymer is not limited to the tapered olefin polymer, so that there is no technical relationship between a group of inventions of claims 10-15 and the invention of claim 7 involving one or more of the same or corresponding technical features.

(iv) (Regarding claim 16)

The invention of this claim relates to an olefin block copolymer. As a result of search, this block copolymer has been proved to be not novel, so that there is no technical relationship between the invention of claim 16 and any other invention involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(v) (Regarding claims 17-25)

The inventions of these claims relate to an olefin block copolymer having a molecular weight distribution of as narrow as 2.5 or below.

As a result of search, such a feature has been proved to be not novel. Accordingly, there is no technical relationship among the inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. Thus, these claims include nine inventions.

(vi) (Regarding claims 28-33)

The inventions of these claims relate to processes for producing olefin polymers set forth in claims 1, 7, 10 and 16 by the use of specific transition metal compounds.

As a result of search, however, the production of the olefin copolymer of claim 1 with the specific transition metal compound has been proved to be not novel.

Thus, there is no technical relationship among the inventions including one or more of the same or corresponding special technical features. Accordingly, these claims include six inventions.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00522

(vi) (Regarding claims 28-33)

The inventions of these claims relate to processes for producing olefin polymers set forth in claims 1, 7, 10 and 16 by the use of specific transition metal compounds.

As a result of search, however, the production of the olefin copolymer of claim 1 with the specific transition metal compound has been proved to be not novel.

Thus, there is no technical relationship among the inventions including one or more of the same or corresponding special technical features. Accordingly, these claims include six inventions.

(vii) (Regarding claim 34)

Between the invention of this claim and that of claim 7, as pointed out in item (ii), there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features.

(Regarding claim 35)

This invention has a special technical feature in that a polymer is produced by the use of a specific transition metal compound catalyst and then brought into contact with a compound having a functional group.

No other invention has this feature in common with the invention of claim 35.

(Regarding claim 37)

This invention has a special technical feature in respect of comprising steps (1) and (2).

No other invention has this feature in common with the invention of claim 37.

(Regarding claims 39-44)

The inventions of these claims relate to a process which comprises polymerizing an olefin in the presence of a catalyst causing living polymerization of an olefin, severing by chain transfer the bond formed in the reaction system between the catalyst and a formed polymer chain, and further polymerizing an olefin by the use of a catalyst obtained by the severing. Thus, claims 39-44 form one invention only.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**